



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 14 728 T2** 2008.06.05

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 483 334 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C09B 44/16** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 14 728.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/02199**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 743 838.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/076518**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.03.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **18.09.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.12.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **04.07.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.06.2008**

(30) Unionspriorität:
02405179 **11.03.2002** **EP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(73) Patentinhaber:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(72) Erfinder:
MÖCKLI, Peter, CH-4124 Schönenbuch, CH

(74) Vertreter:
**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339
München**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM AUSTAUSCH DER ANIONEN KATIONISCHER FARBSTOFFE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Kationische Farbstoffe sind von großer Bedeutung auf verschiedenen Gebieten der Chemie und Medizin.

[0002] Die Gegenionen von jenen Produkten, d.h. die Anionen, spielen normalerweise eher eine sekundäre Rolle, insofern es die eigentliche Wirkungsart betrifft. Jedoch sind sie von äußerster Wichtigkeit für die Löslichkeit und bestimmen oft, ob ein Produkt kommerzielle Bedeutung erlangt oder nicht. Es ist in den meisten Fällen eine Frage des Verleihs von maximaler Wasserlöslichkeit für das Produkt, was die Gelegenheit für die Formulierungen von flüssigen Zubereitungen bietet. Jedoch kann es auch von großem Interesse sein, die Umkehrung zu erreichen, d.h. die Lipophilizität durch die Auswahl eines geeigneten Anions, zum Beispiel Stearat, zu erhöhen.

[0003] Jedoch erzeugen die für die Kationisierung bei der Synthese von kationischen Farbstoffen verwendeten Alkylierungsmittel meist Anionen, die den Produkten mittlere bis schlechte Löslichkeit in Wasser verleihen, zum Beispiel Methylsulfate oder insbesondere Halogenide. Anionen, die die Produkte leichter löslich machen, sind zum Beispiel Acetate, Formiate, Lactate, Methansulfonate, Tartrate usw., für die es bei der direkten Herstellung davon bei der Synthese keine Reagenzien gibt. Sie müssen deshalb anschließend durch Austauschen der „unlöslichen“ Anionen eingeführt werden. Eine große Anzahl von Verfahren existiert zum Lösen des Problems, jedoch können die meisten nur auf sehr spezielle Produkte angewendet werden und/oder sind nicht toxikologisch sicher und/oder sind im großen Maßstab unwirtschaftlich.

[0004] Es wurde nun gefunden, dass das Austauschen der Anionen von kationischen Farbstoffen überraschenderweise sehr gut durch Reaktion mit den Alkalimetallsalzen, insbesondere den Kaliumsalzen, der gewünschten Säure in niedrig siedenden Alkoholen ausgeführt werden kann. Der kationische Farbstoff geht zusammen mit dem neu eingeführten Anion in Lösung, während das ursprüngliche Anion in Form des Alkalimetallsalzes ausfällt, was in dem Alkohol schlecht löslich ist, und kann durch klärende Filtration entfernt werden.

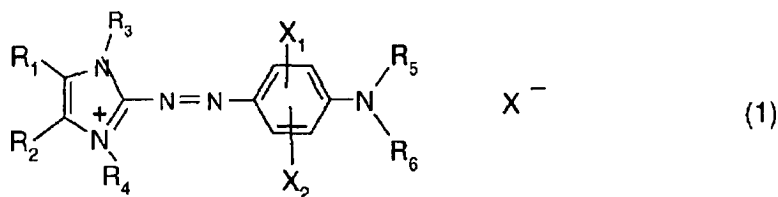
[0005] Folglich betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Umwandeln von schlecht löslichen Salzen von kationischen Farbstoffen und anorganischen Säuren in leichter lösliche Salze von organischen Säuren, wobei das Verfahren umfasst

- Herstellen eines in Wasser schlecht löslichen Salzes von den kationischen Farbstoffen mit dem Anion von einer anorganischen Säure,
- Zusetzen dazu in einem einwertigen aliphatischen Alkohol eines Alkalimetallsalzes von einer organischen Säure,
- Abfiltrieren des erhaltenen schlecht löslichen Alkalimetallsalzes von der anorganischen Säure und
- gegebenenfalls Umwandeln der erhaltenen Lösung in eine feste Form.

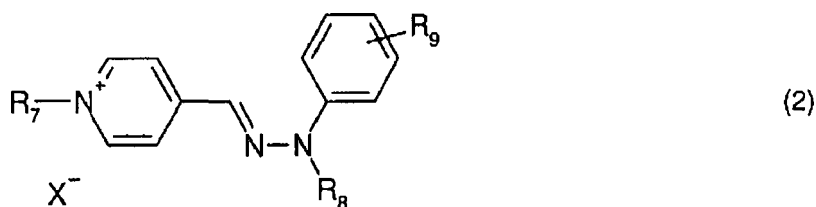
[0006] Geeignete kationische Farbstoffe sind zum Beispiel die Verbindungen, die in dem Colour Index unter der Überschrift "Basische Farbstoffe" angeführt sind, die von K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Band 4, Kapitel 3-5, Academic Press, New York, 1971, beschriebenen Farbstoffe und die zahlreichen Farbstoffe, die eine kationische Gruppe enthalten, welche in der Patentliteratur beschrieben werden. Bevorzugte kationische Farbstoffe sind zum Beispiel kationische Acridin-, Anthrachinon-, Azin-, Azo-, Azomethin-, Benzimidazol-, Cyanin-, Diazo-, Dioxazin-, Hydrazon-, Ketoimin-, Methin-, Monoazo-, Nitro-, Oxazin-, Polymethin-, Chinolin-, Thiazol-, Triarylmetan- oder Xanthen-Farbstoffe.

[0007] Bevorzugtere Farbstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren sind kationische Oxazin-Farbstoffe, Mono- und Diazo-Farbstoffe und Hydrazon-Farbstoffe.

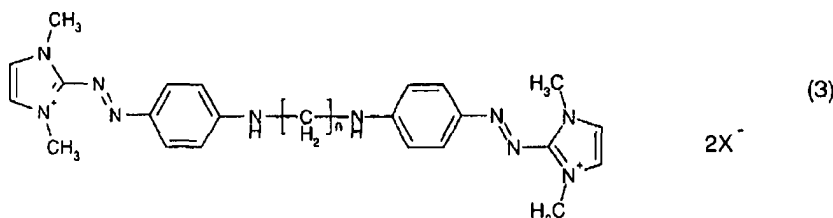
[0008] Besonders bevorzugt sind die Farbstoffe Monoazo-Farbstoffe der Formel (1)



oder Hydrazon-Farbstoffe der Formel (2)



oder Diazo-Farbstoffe der Formel (3)



worin R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen oder Nitro, vorzugsweise Wasserstoff, darstellen,

R_3 und R_4 jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, CN oder mit Phenyl, vorzugsweise unsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, darstellen,

X_1 und X_2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen, vorzugsweise Wasserstoff, darstellen,

R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt,

R_6 Wasserstoff, Phenyl, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, CN substituiert sein kann, oder R_6 C_1 - C_4 -Alkyl, substituiert mit Phenyl oder mit C_5 - C_8 -Cycloalkyl, darstellt,

oder worin

R_5 und R_6 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen Piperazinring bilden, der mit C_1 - C_8 -Alkyl oder mit Phenyl an dem nicht an den Phenylring gebundenen Stickstoffatom substituiert ist oder der an dem Stickstoffatom mithilfe von zwei solchen Gruppen quaternisiert ist, wobei die C_1 - C_8 -Alkyl- und Phenylreste, die als Substituenten an dem Stickstoffatom des Piperazinrings erwähnt wurden, unsubstituiert oder mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, CN oder mit Phenyl substituiert sind, und

worin

R_7 und R_8 jeweils unabhängig voneinander einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest darstellen, und

R_9 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, Cyanid oder Halogenid, vorzugsweise Wasserstoff, darstellt, und n eine ganze Zahl in dem Bereich von 2 bis 12, insbesondere 2 bis 6, ist, und

worin X^- ein Anion darstellt.

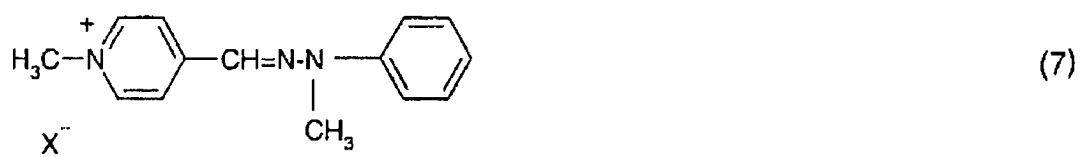
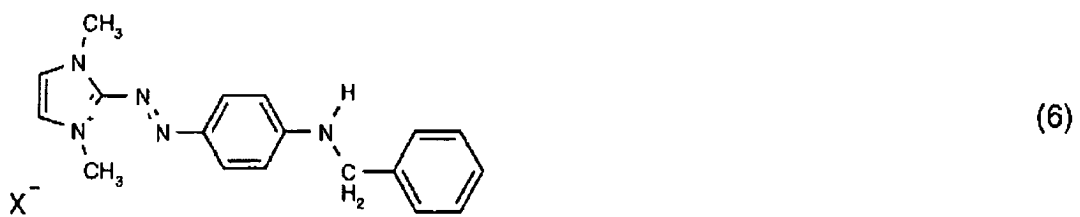
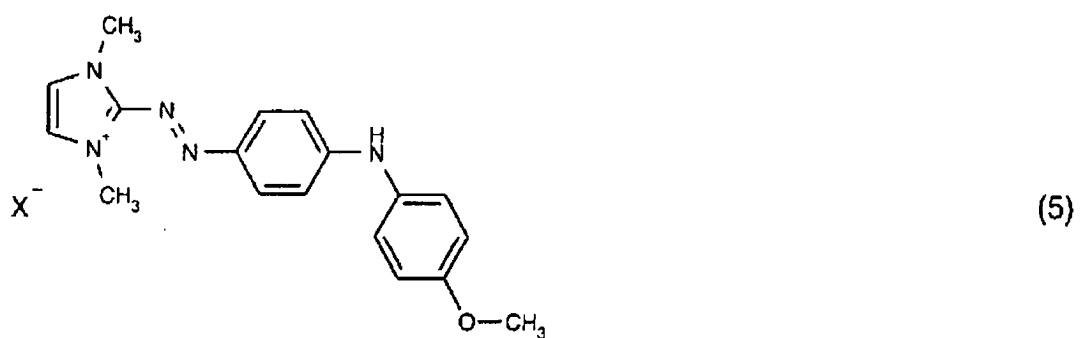
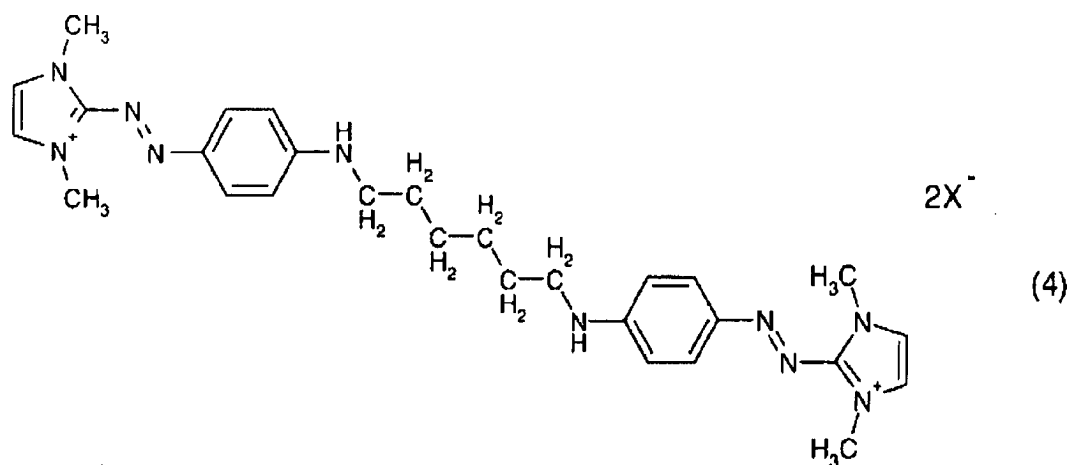
[0009] Im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung sind Alkylreste als geradkettige und verzweigte Alkylreste zu verstehen, zum Beispiel Methyl, Ethyl, *n*- und Isopropyl und *n*-, *sec*- und *tert*-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl.

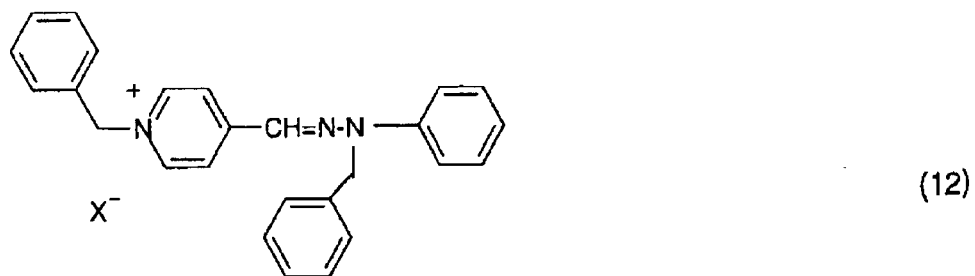
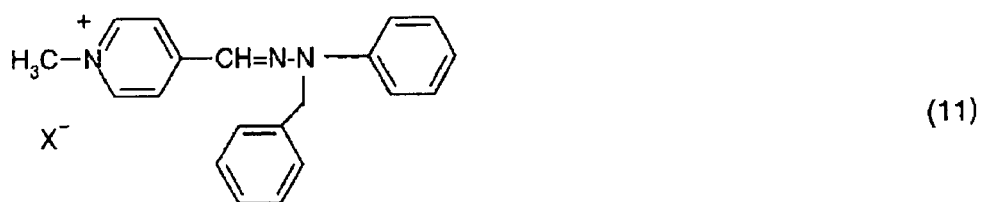
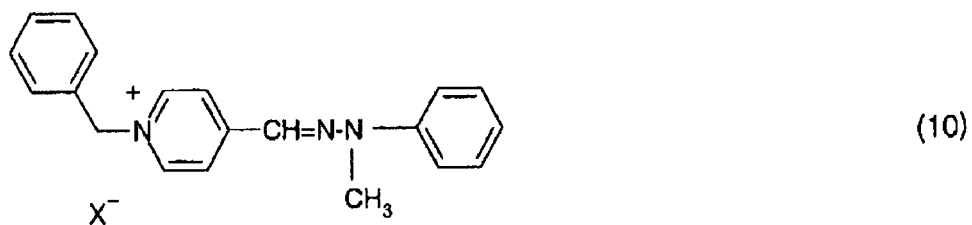
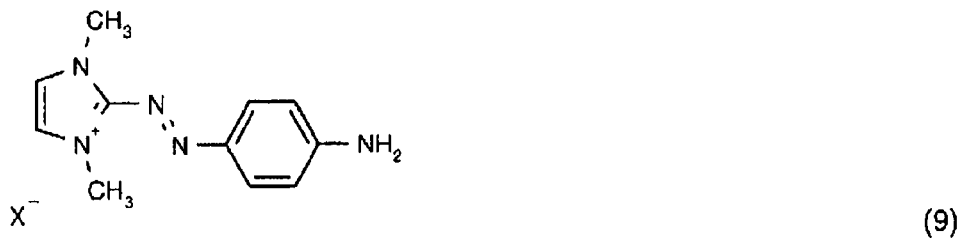
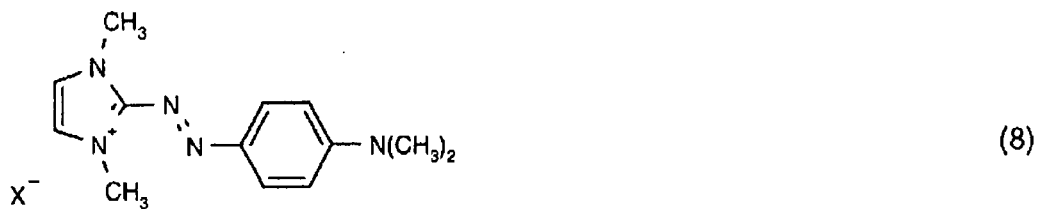
[0010] Die Alkylreste und die Cycloalkylreste können mono- oder polysubstituiert sein, zum Beispiel Hydroxy, Carboxy, Halogen, Cyano, Phenyl oder mit C_1 - C_4 -Alkoxy.

[0011] Die Alkylreste können durch Heteroatome, wie N, S oder O, unterbrochen sein.

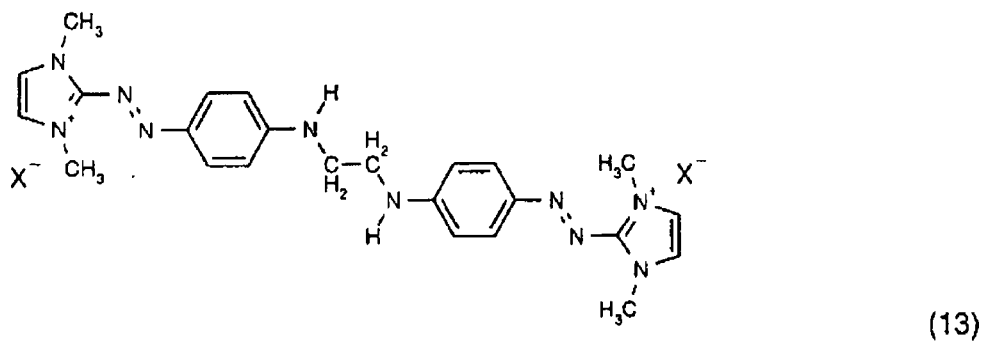
[0012] Die Alkoxyreste können 1 bis 12 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome, enthalten. Beispiele für geeignete Alkoxyreste sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, *n*-Butoxy, Isobutoxy, *tert*-Butoxy, *n*-Pentyloxy oder *n*-Hexyloxy. Die Alkoxygruppen können gleichfalls substituiert sein, zum Beispiel mit den als mögliche Substituenten für die Alkylreste, insbesondere mit Hydroxy oder mit C_1 - C_4 -Alkoxy, erwähnten Gruppen.

[0013] Für das erfindungsgemäße Verfahren wird besondere Bevorzugung den Farbstoffen der Formeln





und



worin X⁻ ein Anion darstellt, gegeben.

[0014] Die kationischen Farbstoffe sind bekannt oder können in einer an sich bekannten Weise hergestellt

werden.

[0015] Beispiele für Anionen von anorganischen Säuren sind Halogenide, wie Jodid, Bromid und insbesondere Chlorid, und auch Sulfat, Borfluorat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Phosphat und Perchlorat.

[0016] Die Anionen von organischen Säuren sind zum Beispiel Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Monochloracetat, Trifluoracetat, Tartrat, Oxalat, Maleat, Acrylat, Succinat, Citrat, Lactat, Methansulfonat und Ethansulfonat, wobei Formiat, Acetat, Propionat und Trifluoracetat besonders bevorzugt sind.

[0017] Geeignete Alkalimetallsalze sind zum Beispiel Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze, wobei Kaliumsalze besonders bevorzugt sind.

[0018] Die Alkalimetallsalze können entweder direkt zugegeben werden oder alternativ können sie zuerst in der Reaktionslösung durch Umsetzen des entsprechenden Alkalimetallcarbonats oder -bicarbonats in situ mit der gewünschten Säure hergestellt werden.

[0019] Das Alkalimetallsalz einer organischen Säure wird normalerweise in einer äquimolaren Menge oder in einem leichten Überschuss, bezogen auf die Molmasse des anorganischen Kations, im Allgemeinen von 1 bis 1,3 Mol Alkalimetallsalz pro Mol anorganisches Anion, verwendet.

[0020] Das Umsetzen des in Wasser schlecht löslichen Salzes von dem kationischen Farbstoff mit dem Anion von einer anorganischen Säure und dem Alkalimetallsalz von einer organischen Säure wird zum Beispiel bei einer Temperatur von ungefähr 0°C bis zu der Siedetemperatur des verwendeten Alkohols, vorzugsweise von 15 bis 100°C und besonders bevorzugt in dem Temperaturbereich des Siedepunktes des verwendeten Alkohols ausgeführt.

[0021] Der kationische Farbstoff wird in dem Alkohol gelöst oder suspendiert, sodass seine Konzentration zum Beispiel ungefähr 2 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung oder Suspension, ist. Das Alkalimetallsalz von der organischen Säure wird dann auf einmal oder vorzugsweise in einigen Portionen zugegeben.

[0022] Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Alkohole sind zum Beispiel Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol und auch n-, iso- und tert-Butanol. Spezielle Bevorzugung wird Methanol, Ethanol und insbesondere Isopropanol gegeben.

[0023] Wenn die Reaktion vollständig ist, wird das Alkalimetallsalz von der anorganischen Säure, welche sich gebildet hat, in der üblichen Weise, zum Beispiel durch Filtration, gegebenenfalls in dem heißen Zustand oder nach Kühlen, abgetrennt.

[0024] In üblicher Weise wird das Alkalimetallsalz von der anorganischen Säure in dem heißen Zustand abgetrennt.

[0025] Im Allgemeinen wird die Abtrennung mittels Filtration durchgeführt.

[0026] Gewöhnlich wird nach der Filtration in dem heißen Zustand das Filtrat gekühlt und die gewünschte Verbindung kristallisiert. Im Allgemeinen wird die kristallisierte Verbindung dann durch Filtration isoliert.

[0027] Wenn die gewünschte Verbindung nach dem Kühlen auch in dem Alkohol sehr löslich ist, kann es von Vorteil sein, den Alkohol durch Destillation, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, zu entfernen. Die Zersetzung des organischen Kations wird dadurch normalerweise verhindert. In dem Fall von Produkten, die für Hydrolyse sehr empfindlich sind, empfiehlt es sich, dieselben nicht zur Trockne durch Verdampfung aufzukonzentrieren, jedoch um zu sichern, dass die Auflösung immer ausreichend durch Zugabe von Wasser vor dem Ende der Destillation ist. Die wässrige Lösung kann dann gegebenenfalls lyophilisiert werden, wenn ein trockenes Produkt erforderlich ist.

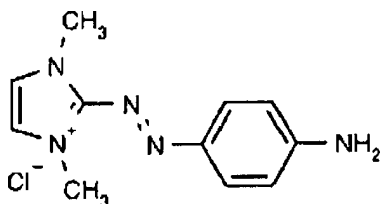
[0028] Das neu gebildete Alkalimetallsalz kann gegebenenfalls durch Kristallisation abgetrennt werden.

[0029] Die erhaltenen leicht löslichen Salze des kationischen Farbstoffs sind für die üblichen Verwendungen von kationischen Verbindungen geeignet, wo sie aufgrund von deren guter Löslichkeit, insbesondere in Wasser, die Herstellung von konzentrierten Lösungen erlauben.

[0030] Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Sofern nicht anders ausgewiesen, betreffen Teile und Prozentsätze das Gewicht.

Beispiel 1:

[0031] 26 g des Farbstoffs der Formel



werden in 60 g Methanol auf 60°C erhitzt. 10 g Kaliumacetat werden dazugegeben und das Rühren wird für 4 Stunden bei 60°C ausgeführt. Das Gemisch wird dann auf Raumtemperatur abkühlen lassen und wird filtriert. Der Filterkuchen wird dann mit 5 g Methanol gewaschen, was einen Rückstand von 6,5 g von fast farblosem Salz ergibt, der fast vollständig aus Kaliumchlorid besteht. Die methanolische Mutterlauge wird durch Verdampfung an einem Rotationsverdampfer zur Trockne aufkonzentriert, was 29 g eines dunkelvioletten Pulvers ergibt, das im Wesentlichen das Acetat des Farbstoffs ist, der verwendet wird, und einen Chloridgehalt von nur 1,6 % (das Ausgangsprodukt enthält 14,1 %) und eine Wasserlöslichkeit von über 25 % aufweist. Die Wasserlöslichkeit des Chlorids von dem verwendeten Farbstoff ist nur 3,7 %.

Beispiel 2:

[0032] 50 g des gleichen Farbstoffs wie in Beispiel 1 werden in 190 g Isopropanol auf 60°C erhitzt und 23,4 g Kaliumacetat werden dann dazugegeben. Die Temperatur wird auf 80°C erhöht und für 7 Stunden gehalten. Die heiße Lösung wird dann durch einen vorerhitzten Saugfilter filtriert und der Rückstand wird mit einer kleinen Menge Isopropanol gewaschen. Etwa 14 g von fast farblosem Salz (Kaliumchlorid) werden erhalten. Nach Kühlen auf Raumtemperatur kristallisiert das Acetat des Farbstoffs aus der Mutterlauge in Form von attraktiven Kristallen. Filtration, Waschen mit einer kleinen Menge Isopropanol und Trocknen ergibt 38,5 g in sehr reiner Form und mit einem Chloridgehalt von nur 0,6 %. Die Mutterlauge wird durch Verdampfung im Vakuum bei einem Maximum von 50°C zur Trockne aufkonzentriert, was 21 g eines Gemisches von etwa 85 % Acetat des Farbstoffs und 15 % Kaliumacetat ergibt. Es ist möglich, aus den zwei Fraktionen eine klare stabile 30 %ige wässrige Lösung herzustellen.

Beispiel 3:

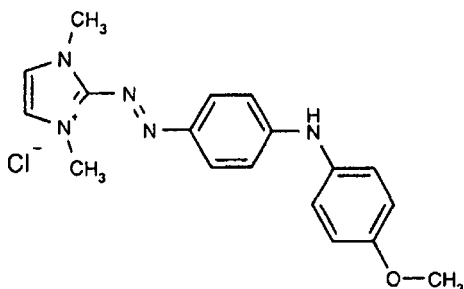
[0033] 10,3 g des gleichen Ausgangsmaterials wie in Beispiel 1 und 3,0 g Kaliumcarbonat werden in 50 g Isopropanol suspendiert und auf 60°C erhitzt. 4 g wasserfreie Milchsäure werden dann dazugegeben und das Rühren wird für 4 Stunden bei 60°C ausgeführt. Das Gemisch wird dann mit weiteren 64 g Isopropanol verdünnt und die Temperatur wird auf 80°C erhöht, um den gesamten Farbstoff zu lösen. Klärende Filtration wird durch einen Saugfilter, vorerhitzt auf 80°C, ausgeführt und der Rest wird dann mit 18 g Isopropanol gewaschen, was einen Kaliumchloridrückstand von 2,47 g ergibt, welcher etwa 94 % der erwarteten Menge entspricht. Das Filtrat wird unter Rühren abkühlen lassen, wonach das Lactat des Farbstoffs in kristalliner Form ausfällt. Filtration, Waschen und Trocknen ergibt 8,84 g von dunkelfarbenem Pulver, dessen Löslichkeit in Wasser über 20 % ist, wohingegen die Löslichkeit des Ausgangsprodukts nur 3,7 % ist.

Beispiel 4:

[0034] Das Verfahren ist exakt wie in Beispiel 3 zuerst, jedoch werden 3,3 g Propionsäure anstatt der Milchsäure zugegeben und die Temperatur wird sofort auf 80°C erhöht. Nach 2 Stunden wird klärende Filtration durch ein vorerhitztes Saugfilter ausgeführt und der Rückstand wird mit 65 g Isopropanol gewaschen. Der stark farblose geklärte Rückstand ist 2,85 g und besteht aus 44,7 % Chlorid. Das Filtrat wird in einem Rotationsverdampfer zu etwa 1/3 so mild wie möglich aufkonzentriert und dann unter Rühren abkühlen lassen. Der erhaltene Farbstoff wird unter Saugen abfiltriert, mit 63 g Isopropanol gewaschen und getrocknet, was 8,2 g Kristallpulver mit einem Chloridgehalt von nur 1,4 % ergibt (etwa 1/10 des ursprünglichen Chloridgehalts). Die Löslichkeit des Propionats von dem Farbstoff in Wasser ist gleichfalls über 30 %.

Beispiel 5:

[0035] 10,7 g des Farbstoffs der Formel



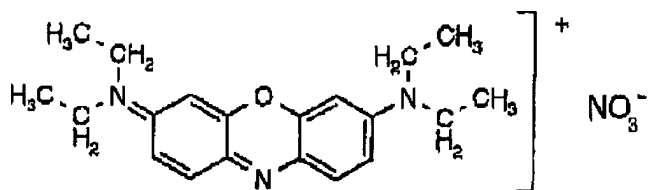
werden in 70 g Isopropanol zusammen mit 2,6 g Kaliumformiat suspendiert und auf 80°C erhitzt. Von etwa 62°C werden die Ausgangsmaterialien größtenteils gelöst und Salzkristalle werden sofort an der Wand des Kolbens beobachtet. Nach 4 Stunden wird klärende Filtration durch einen vorerhitzten Saugfilter ausgeführt und der Rückstand wird dann mit 47 g Isopropanol gewaschen. Der trockene Rückstand wiegt 2,04 g und besteht fast vollständig aus Kaliumchlorid. Nach Kühlen kristallisiert das Formiat des Farbstoffs aus dem Filtrat in Form von violetten Kristallen, Ausbeute 7,4 g. Die Mutterlauge wird durch Verdampfung im Vakuum zur Trockne aufkonzentriert und ergibt weitere 3,75 g des Formiats des Farbstoffs von fast gleicher Reinheit. Die Chloridgehalte von jenen 2 Fraktionen sind nur 0,5 % bzw. 0,23 %, was gleichfalls einen Anionenaustausch von über 95 % anzeigt. Folglich ist deren Wasserlöslichkeit über 30 %, wohingegen jene des verwendeten Chlorids nur 0,35 % ist.

Beispiel 6:

[0036] 10,3 g des Farbstoffchlorids von Beispiel 1 werden in 50 g Isopropanol mit 3,0 g Kaliumcarbonat und 11,5 g Stearinsäure suspendiert und auf 60°C erhitzt. Nach 4 Stunden wird die Temperatur auf 80°C erhöht, weitere 200 g Isopropanol werden zugegeben und klärende Filtration wird durch ein erhitztes Saugfilter bei 80°C ausgeführt. 3,1 g fast farbloses Salz verbleiben auf dem Filter. Nach Kühlen auf Raumtemperatur fällt das Stearat des Farbstoffs aus der Mutterlauge in Form eines kristallinen Niederschlags aus. Der Letztere wird abfiltriert, mit 30 g Isopropanol gewaschen und getrocknet, was 10,7 g eines braun-violetten Farbstoffpulvers ergibt. Durch Aufkonzentrierung der Mutterlauge ist es leicht möglich, weitere 5 g Produkt von gleich guter Qualität zu erhalten.

Beispiel 7:

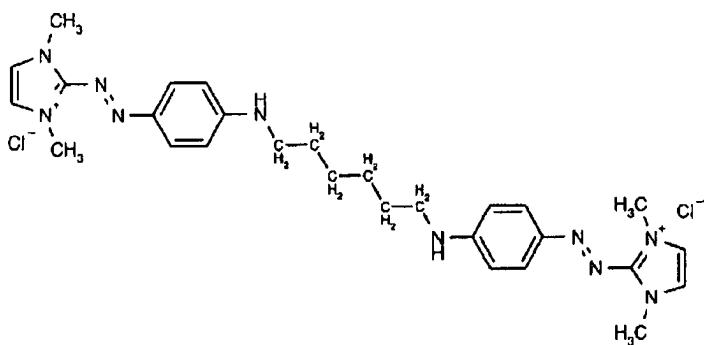
[0037] 4,0 g des Oxazin-Farbstoffs der Formel



werden zusammen mit 0,72 g Kaliumcarbonat in 13 g Isopropanol vorgelegt. 1,2 g Trifluoressigsäure werden zu der stark fluiden Suspension gegeben, wonach das Gemisch viskos wird. Jedoch wird es nach erneutem Erhitzen schnell stark fluid. Das Rühren wird für 4 Stunden bei einer Temperatur von 60°C ausgeführt, die Temperatur wird dann auf 80°C erhöht und das ausgefallene Salz wird, während es noch heiß ist, abfiltriert. Der Rückstand wird mit einer kleinen Menge Isopropanol gespült. Nach Kühlen unter Rühren fällt das Trifluoracetat des Farbstoffs aus der Mutterlauge in der Form eines kristallinen Niederschlags aus. Der Letztere wird abfiltriert, mit einer kleinen Menge Isopropanol gewaschen und getrocknet, was 1,9 g eines Farbstoffpulvers ergibt, dessen Löslichkeit in Wasser über 1,5 % ist, während die Löslichkeit des Ausgangsprodukts weniger als 0,4 % ist. Weder das isolierte Produkt noch die Mutterlauge, die noch eine große Menge Produkt enthält, zeigen jegliche Zersetzung. Aus dem Nitrat, das noch vorliegt (etwa 3 %), ist es möglich, zu schlussfolgern, dass der Austausch zu dem Ausmaß von etwa 82 % stattgefunden hat. Weitere 2,2 g des Farbstoffs von gleicher Qualität können aus der Mutterlauge durch milde Aufkonzentrierung erhalten werden.

Beispiel 8:

[0038] 4 g des Farbstoffs der Formel



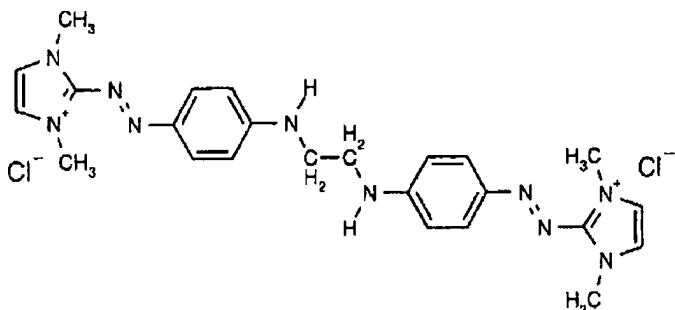
und 1,5 g Kaliumacetat werden in 20 g Isopropanol suspendiert und 5 Stunden bei 60°C gerührt. Klärende Filtration wird dann, während noch heiß, ausgeführt. Der Salzurückstand ist 1,12 g. Das Acetat des Farbstoffs kristallisiert aus der Mutterlauge. Filtration und Waschen mit Isopropanol ergibt 3,43 g (trockenes) dunkles Kristall-Pulver, dessen Löslichkeit in Wasser sich 100-fach von < 0,03 % auf 3 % erhöht hat.

Beispiel 9:

[0039] Wenn in Beispiel 8 das Kaliumacetat durch 1,3 g Kaliumformiat ersetzt ist und das Erhitzen für 4 Stunden bei 80°C ausgeführt wird, erhält man mit einem ansonsten identischen Verfahren und Aufarbeitung 3,54 g des Formiats von dem Farbstoff, dessen Löslichkeit in Wasser etwa 1,2 % ist. Der Salzurückstand von der klärenden Filtration ist 1,0 g.

Beispiel 10:

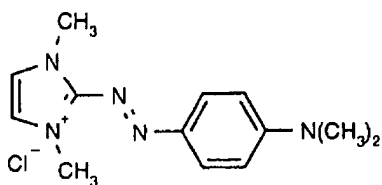
[0040] 1,29 g Kaliumacetat werden zu 3 g der Verbindung der Formel



in 15 g Methanol gegeben und das Rühren wird für 4 Stunden bei einer Temperatur von 55°C ausgeführt. Eine stark fluide Suspension wird erhalten. Nach Kühlen fällt kein Farbstoff aus und die klärende Filtration kann deshalb bei Raumtemperatur ausgeführt werden; geklärter Rückstand 1,1 g. Die Mutterlauge wird durch Verdampfung unter milden Bedingungen bei 50°C und 70 mbar zur Trockne aufkonzentriert, was 3,1 g des Acetats des Farbstoffs ergibt, der im Gegensatz zu dem Ausgangsprodukt in Wasser ausgezeichnet löslich ist.

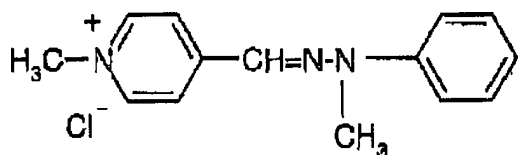
Beispiel 11:

[0041] Mithilfe des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens ist es auch möglich, das Chlorid des kationischen Farbstoffs der nachstehenden Formel in das Acetat umzuwandeln:



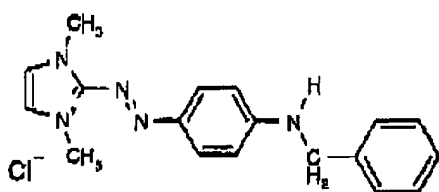
Beispiel 12:

[0042] Mithilfe des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens ist es auch möglich, das Chlorid des kationischen Farbstoffs der nachstehenden Formel in das Acetat umzuwandeln:



Beispiel 13:

[0043] Mithilfe des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens ist es auch möglich, das Chlorid des kationischen Farbstoffs der nachstehenden Formel in das Acetat umzuwandeln:



[0044] Farbstoffe und Oxidationsmittel, insbesondere für halbpermanentes Färben und permanentes Färben, sind:

Disperse Violet 4, Picramidsäure, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-2-nitro-p-phenylendiamin, HC Yellow Nr. 5, HC Blue Nr. 2, HC Yellow Nr. 2, 2-Chlor-5-nitro-N-hydroxyethyl-p-phenylendiamin, HC Red Nr. 3, 4-Amino-3-nitrophenol, Basic Blue 99, 2-Hydroxyethylpicramidsäure, HC Yellow Nr. 6, Hydroxyethyl-2-nitro-p-toluidin, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-Hydroxypropylamino-3-nitrophenol, Basic Red 2, HC Red Nr. 16 und HC Blue Nr. 16.

[0045] Weitere bevorzugte kationische Farbstoffe für die Kombination mit einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der vorliegenden Erfindung werden in den nachstehenden Literaturstellen beschrieben in WO 95/01772, insbesondere auf Seite 2, Zeile 7 bis Seite 4, Zeile 1, und insbesondere Seite 4, Zeile 35 bis Seite 8, Zeile 21 und auf Seiten 11 bis 27, oder

in WO 01/66646, insbesondere auf Seite 1, Zeile 18 bis Seite 3, Zeile 16, und bevorzugt von Seite 16, Zeile 20 bis Seite 22, und kationische Farbstoffe wie auf Seiten 10 bis 17 beschrieben, oder

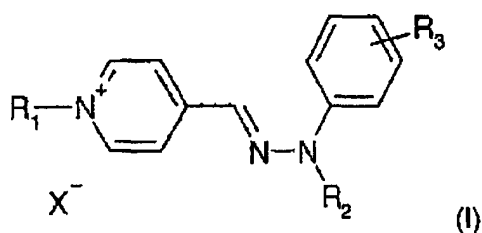
in EP 970 685, insbesondere auf Seite 2, Zeile 44 bis Seite 9, Zeile 56 und vorzugsweise Seite 9, Zeile 58 bis Seite 48, Zeile 12, oder

Direkt-Farbstoffe werden in DE-A-19713698, insbesondere Seite 2, Zeile 61 bis Seite 3, Zeile 43, beschrieben oder

Direkt-Farbstoffe und Oxidationsmittel werden in WO 97/20545, insbesondere auf Seite 1, Zeilen 4 bis 10, insbesondere auf Seite 3, Zeilen 24 bis 32, und auf Seite 11, Zeile 6 bis Seite 13, Zeile 19 beschrieben, insbesondere mit Direkt-Farbstoffen, die auf Seite 5, Zeile 28 bis Seite 8, Zeile 20 beschrieben werden, oder

kationische Farbstoffe und anionische UV-Absorptionsmittel werden in EP 1 166 752, insbesondere auf Seite 3, Zeile 20 bis Seite 4, Zeile 21, und insbesondere mit UV-Absorptionsmittel auf Seite 4, Zeilen 26 bis 3, und insbesondere Seite 7, Zeile 47 bis Seite 9, Zeile 56, beschrieben.

[0046] Bevorzugter für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) sind kationische Farbstoffe, wie Basic Yellow 87, Basic Orange 31 oder Basic Red 51, oder kationische Farbstoffe, wie in WO 01/66646 beschrieben, insbesondere kationischer Farbstoff von Beispiel 4, oder kationische Farbstoffe, wie in WO 02/31056 beschrieben, insbesondere kationischer Farbstoff von Beispiel 6, Verbindung der Formel 106, oder kationischer Farbstoff der Formel (3), wie in EP-A-714 954 beschrieben, oder ein gelber kationischer Farbstoff der Formel (I)



worin

R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einem unsubstituierten oder substituierten Benzylrest darstellen,

R_3 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, Cyanid oder Halogenid, vorzugsweise Wasserstoff, darstellt und X^- ein Anion darstellt und vorzugsweise eine Verbindung der Formel (I),

worin

R_1 Methyl darstellt, R_2 Benzyl darstellt, R_3 Wasserstoff darstellt und X^- ein Anion darstellt, oder

worin

R_1 Benzyl darstellt, R_2 Benzyl darstellt, R_3 Wasserstoff darstellt und X^- ein Anion darstellt, oder

worin

R_1 Benzyl darstellt, R_2 Methyl darstellt, R_3 Wasserstoff darstellt und X^- ein Anion darstellt, das wie vorstehend angegeben definiert ist.

[0047] Das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) umfasst Umsetzen eines Phenylhydrazins mit einem 4-Pyridylaldehyd in Gegenwart von einer Säure, um ein Hydrazon zu bilden, das gegebenenfalls alkyliert oder benzyliert ist.

[0048] Weiterhin bevorzugt für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) sind kationische Nitroanilin- und Anthrachinon-Farbstoffe für die Kombination einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der Erfindung, zum Beispiel jene, beschrieben in den nachstehenden Patentbeschreibungen: US 5 298 029, insbesondere in Spalte 2, Zeile 33 bis Spalte 5, Zeile 38; US 5 360 930, insbesondere in Spalte 2, Zeile 38 bis Spalte 5, Zeile 49; US 5 169 403, insbesondere in Spalte 2, Zeile 30 bis Spalte 5, Zeile 38; US 5 256 823, insbesondere in Spalte 4, Zeile 23 bis Spalte 5, Zeile 15; US 5 135 543, insbesondere in Spalte 4, Zeile 24 bis Spalte 5, Zeile 16; EP-A-818 193, insbesondere auf Seite 2, Zeile 40 bis Seite 3, Zeile 26; US 5 486 629, insbesondere in Spalte 2, Zeile 34 bis Spalte 5, Zeile 29 und EP-A-758 547, insbesondere auf Seite 7, Zeile 48 bis Seite 8, Zeile 19.

[0049] Zusätzlich bevorzugt sind Kombinationen von einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der Erfindung mit weiteren kationischen Farbstoffen oder mit anderen Farbstoffen. Bevorzugt sind Gemische, wie in den nachstehenden Literaturstellen angegeben, mit der Maßgabe, dass ein kationischer Farbstoff durch eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der vorliegenden Erfindung ersetzt ist.

- Gemische von mindestens zwei kationischen Farbstoffen, wie in WO 95/01772 beschrieben, insbesondere auf Seite 8, Zeile 34 bis Seite 10, Zeile 22 mit den gegebenen Bevorzungen, oder
- Kombinationen von Pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidinen mit mindestens einem kationischen Farbstoff, wie in EP 998 908 beschrieben, insbesondere auf Seite 2, Zeile 34 bis Zeile 42, mit bevorzugten Pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidinen, wie in EP 998 908 beschrieben, insbesondere auf Seite 2, Zeile 48 bis Seite 4, Zeile 3, und mit besonders bevorzugten kationischen Direkt-Farbstoffen, wie in EP 998 908 beschrieben, insbesondere auf Seite 4, Zeile 22 bis Seite 47, Zeile 24, oder
- Kombinationen von kationischen Farbstoffen, wie in FR-27 88 432 beschrieben, insbesondere Seite 53, Zeile 1 bis Seite 63, Zeile 23, insbesondere eine Kombination von kationischen Farbstoffen mit Arianoren in FR-27 88 432, insbesondere auf Seiten 51 bis 52, oder insbesondere eine Kombination mit mindestens einem Basic Brown 17, Basic Brown 16, Basic Red 76 und Basic Red 118 und/oder mit mindestens einem Basic Yellow 57 und/oder mit mindestens einem Basic Blue 99 oder
- Kombinationen von Direkt-Farbstoffen und/oder einem Oxidations-Farbstoff und Oxidationsmitteln in Form von Dauerwellen-fixierender Lösung, insbesondere mit Direkt-Farbstoffen, wie in DE-A-19713698 beschrieben, insbesondere auf Seite 4, Zeile 65 bis Seite 35, Zeile 59, oder
- Kombinationen von kationischen Farbstoffen und einem Oxidations-Farbstoff für die Verbindung vom Entwicklertyp und Oxidationsmitteln, wie in EP 850 638 beschrieben, insbesondere auf Seite 2, Zeile 27 bis Seite 7, Zeile 46 und bevorzugt auf Seite 7, Zeile 20 bis Seite 9, Zeile 26, oder
- Kombinationen von einem improvisierten Gemisch von einer Verbindung (A), enthaltend einen oder mehrere Oxidations-Farbstoffvorstufen und gegebenenfalls einen oder mehrere Kuppler, und von einer Zusammensetzung (B) in Pulverform, enthaltend einen oder mehrere Direkt-Farbstoffe, vorzugsweise kationisch, gegebenenfalls dispergiert in einem organischen Pulver-förmigen Exzipienten und/oder einem Mineralpulver-förmigen Exzipienten, und einer Zusammensetzung (C), enthaltend ein oder mehrere Oxidationsmittel, wie in US 6 190 421 beschrieben, insbesondere in Spalte 2, Zeilen 2 bis 1, und vorzugsweise mit Oxidations-Farbstoffvorstufen, wie in Spalte 2, Zeile 35 bis Spalte 5, Zeile 13 beschrieben, und vorzugsweise mit Direkt-Farbstoffen, wie in Spalte 5, Zeile 30 bis Spalte 7, Zeile 14 beschrieben, oder
- eine gebrauchsfertige Zusammensetzung, umfassend mindestens eine Oxidationsbase, mindestens einen kationischen Direkt-Farbstoff und mindestens ein Enzym vom Zwei-Elektronen-Oxidoreduktase-Typ in Gegenwart von mindestens einem Donor für das Enzym, wie in US 6 228 129 beschrieben, insbesondere

in Spalte 26, Zeile 26 bis Spalte 27, Zeile 9, mit kationischen Direkt-Farbstoffen, wie in Spalte 8, Zeile 17 bis Spalte 13, Zeile 65 beschrieben, insbesondere jene, wie in Spalte 20, Zeile 11 bis Zeile 19, in Spalte 23, Zeile 61 bis Spalte 24, Zeile 25 beschrieben, oder

– Zusammensetzungen von mindestens einem direkten kationischen Farbstoff und mindestens einem nitrierten Benzol-Farbstoff, wie in WO 99/20235 auf Seite 2, Zeile 1 bis Seite 7, Zeile 9, und auf Seite 39, Zeile 1 bis Seite 40b, Zeile 11 beschrieben, mit kationischen Direkt-Farbstoffen, wie auf Seite 8, Zeile 12 bis Seite 25, Zeile 6 beschrieben, und Nitrobenzoldirekt-Farbstoffen, wie auf Seite 26, Zeile 7 bis Seite 30, Zeile 15 beschrieben, oder

– Zusammensetzungen von mindestens einem kationischen Direkt-Farbstoff und mindestens einem autooxidierbaren Oxidations-Farbstoff, insbesondere Benzol-, Indol- und Indolinderivate, wie in WO 99/20234 beschrieben, mit bevorzugten Direkt-Farbstoffen, wie auf Seite 2, Zeile 17 bis Seite 26, Zeile 4 beschrieben, und autooxidierbarem Oxidations-Farbstoff, wie insbesondere auf Seite 26, Zeile 10 bis Seite 28, Zeile 15 beschrieben, oder

– oxidationsfärbende Zusammensetzungen von mindestens einem Direkt-Farbstoff und mindestens einem Niederaminophenolderivat und mindestens einer Entwicklerverbindung und Oxidationsmittel, wie in EP 850 636 beschrieben, insbesondere auf Seite 5, Zeile 41 bis Seite 7, Zeile 52, und vorzugsweise auf Seite 19, Zeile 50 bis Seite 22, Zeile 12, mit besonders bevorzugtem Direkt-Farbstoff, wie auf Seite 18, Zeilen 1 und 2 in Verbindung mit Seite 7, Zeile 53 bis Seite 17, Zeile 55 beschrieben, und mit bevorzugten meta-Aminophenol-Derivaten, wie auf Seite 7, Zeile 47 bis Zeile 52 beschrieben, und mit bevorzugten Entwicklerverbindungen, wie auf Seite 6, Zeile 10 bis Seite 7, Zeile 46 beschrieben, oder

– oxidationsfärbende Zusammensetzungen von mindestens einem Direkt-Farbstoff und mindestens einer Entwicklerverbindung, ausgewählt aus der Gruppe von para-Phenylendiamin-Derivaten und Bisphenylalkylendiamin und mindestens einer Kupplerverbindung, ausgewählt aus der Gruppe von meta-Diphenolen und einem Oxidationsmittel, wie in EP-A-850 637 beschrieben, insbesondere auf Seite 6, Zeile 50 bis Seite 8, Zeile 44, oder

– oxidationsfärbende Zusammensetzungen mit kationischen Kupplern, wie in WO 99/48856, insbesondere auf Seite 9, Zeile 16 bis Seite 13, Zeile 8, und Seite 11, Zeile 20 bis Seite 12, Zeile 13, beschrieben, oder

– kationischer Farbstoff und zum Beispiel ein Pyrazolo-(1,5-a)-pyrimidinderivat, wie in EP 998 908, insbesondere auf Seite 2, Zeile 34 bis Seite 4, Zeile 23 beschrieben, oder

– Arianoren und/oder oxidative Farbstoffe, wie in FR-27 88 432, insbesondere auf Seite 2, Zeile 16 bis Seite 3, Zeile 16, und Seite 5, Zeile 19 bis Seite 14, Zeile 8 beschrieben, und Kombinationen mit kationischen Farbstoffen, wie auf Seite 14, Zeile 23 und folgende beschrieben, oder

– oxidative Farbstoffvorstufen (ungesättigte Aldehyd- und Kupplerverbindungen), wie in der deutschen Patentanmeldung 19717224 beschrieben, insbesondere ungesättigte Aldehyde, wie auf Seite 2, Zeile 50 bis Zeile 66 und Seite 3, Zeile 8 bis Zeile 12 beschrieben, werden als Entwicklerverbindungen verwendet und primäre und sekundäre Aminogruppenverbindungen, Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen, Aminosäuren, Oligopeptide, aromatische Hydroxyverbindungen, CH-aktive Verbindungen, wie auf Seite 3, Zeile 42 bis Seite 5, Zeile 25 beschrieben, werden als Kupplerverbindungen verwendet.

[0050] Weiterhin bevorzugt für die Kombination mit einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) sind kationische Azo-Farbstoffe, zum Beispiel gemäß GB-A-23 19 776, sowie die Oxazin-Farbstoffe, die in DE-A-29912327 beschrieben sind, und Gemische davon mit anderen darin erwähnten Direkt-Farbstoffen.

[0051] Bevorzugter für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) sind kationische Farbstoffe, wie Basic Yellow 87, Basic Orange 31 oder Basic Red 51, oder wie in WO 01/66646 beschrieben, insbesondere kationischer Farbstoff von Beispiel 4, oder wie in WO 02/31056 beschrieben, insbesondere kationischer Farbstoff von Beispiel 6, Verbindung der Formel 106.

[0052] Besonders bevorzugt für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) sind Direkt-Farbstoffgemische, umfassend einen Farbstoff der Formel (1) von WO 01/66646, insbesondere einen Direkt-Farbstoff von Beispiel 4 und/oder einen Farbstoff der Formel (2) von WO 02/31056, insbesondere einen Direkt-Farbstoff von Beispiel 6, und/oder Basic Yellow 87 und/oder Basic Red 51 und/oder Basic Orange 31.

[0053] Keine besondere Begrenzung wird dem sauren Farbstoff, der in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, auferlegt, insofern er ein in Wasser löslicher saurer Farbstoff ist.

[0054] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Kombination von einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der Erfindung mit sauren Farbstoffen, zum Beispiel aus der Gruppe der Verbindungen, die durch die internationalen Namen (Color Index) oder Handelsnamen bekannt sind.

[0055] Bevorzugte saure Farbstoffe für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) werden in US-Patent 6 248 314 beschrieben, sie schließen Red Color Nr. 120, Yellow Color Nr. 4, Yellow Color Nr. 5, Red Color Nr. 201, Red Color Nr. 227, Orange Color Nr. 205, Brown Color Nr. 201, Red Color Nr. 502, Red Color Nr. 503, Red Color Nr. 504, Red Color Nr. 506, Orange Color Nr. 402, Yellow Color Nr. 402, Yellow Color Nr. 406, Yellow Color Nr. 407, Red Color Nr. 213, Red Color Nr. 214, Red Color Nr. 3, Red Color Nr. 104, Red Color Nr. 105(1), Red Color Nr. 106, Green Color Nr. 2, Green Color Nr. 3, Orange Color Nr. 207, Yellow Color Nr. 202 (1), Yellow Color Nr. 202 (2), Blue Color Nr. 202, Blue Color Nr. 203, Blue Color Nr. 205, Blue Color Nr. 2, Yellow Color Nr. 203, Blue Color Nr. 201, Green Color Nr. 201, Blue Color Nr. 1, Red Color Nr. 230(1), Red Color Nr. 231, Red Color Nr. 232, Green Color Nr. 204, Green Color Nr. 205, Red Color Nr. 401, Yellow Color Nr. 403(1), Green Color Nr. 401, Green Color Nr. 402, Black Color Nr. 401 und Purple Color Nr. 401, insbesondere Black Color Nr. 401, Purple Color 401, Orange Color Nr. 205.

[0056] Diese sauren Farbstoffe können entweder einzeln oder in jeder Kombination davon verwendet werden.

[0057] Vorzugsweise werden sie in färbender Zusammensetzung für menschliches Haar in einem Anteil von 0,001-5 Gew.-% (hierin nachstehend nur mit „%“ angezeigt), insbesondere 0,005-4 %, bevorzugter 0,2-3 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vom Standpunkt der praktischen Verwendung dahin gehend, dass ausreichender Haarfärbefekt erreicht wird und die Haut der Hand kaum beschmiert wird, eingearbeitet.

[0058] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Kombination einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der Erfindung mit ungeladenen Farbstoffen, zum Beispiel aus der Gruppe der Nitroaniline, Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone, Indophenole, Phenole, Phenazine, Phenothiazine, Bispyrazolone oder Bispyrazolazaderivate oder Methine.

[0059] Zusätzlich betrifft die vorliegende Erfindung die Kombination einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der Erfindung mit Oxidations-Farbstoffen.

[0060] Geeignete Oxidations-Farbstoffe werden beschrieben zum Beispiel in

- deutsche Patentanmeldung 19 94 450, insbesondere auf Seite 6, Zeile 6 bis Zeile 64, oder
- deutsche Patentanmeldung 19959479, insbesondere Spalte 2, Zeile 6 bis Spalte 3, Zeile 11, oder
- in den Reihen "Dermatology", herausgegeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Band 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 8, auf Seiten 264-267 (Oxidations-Farbstoffe), oder
- in deutscher Patentanmeldung 19717224; ungesättigte Aldehyde, wie auf Seite 2, Zeile 50 bis Zeile 66 und auf Seite 3, Zeile 8 bis Zeile 12 beschrieben, werden als Entwicklerverbindungen verwendet und primäre und sekundäre Aminogruppenverbindungen, Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen, Aminosäuren, Oligopeptide, aromatische Hydroxyverbindungen, CH-aktive Verbindungen, wie auf Seite 3, Zeile 42 bis Seite 5, Zeile 8 beschrieben, werden als Kupplerverbindungen verwendet.

[0061] Bevorzugte Oxidations-Farbstoffvorstufen vom Entwicklertyp für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) sind zum Beispiel primäre aromatische Amine, die in der para- oder ortho-Position mit einem substituierten oder unsubstituierten Hydroxy- oder Aminorest substituiert sind, oder Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-derivate oder ungesättigte Aldehyde, wie in der deutschen Patentanmeldung 19717224, insbesondere auf Seite 2, Zeile 50 bis Zeile 66 und auf Seite 3, Zeile 8 bis Zeile 12, beschrieben, oder kationische Entwicklerverbindungen, wie in WO 00/43367, insbesondere auf Seite 2, Zeile 27 bis Seite 8, Zeile 24, insbesondere auf Seite 9, Zeile 22 bis Seite 11, Zeile 6, beschrieben.

[0062] Auch sehr geeignet für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der Erfindung sind Entwickler-Farbstoffe in deren physiologisch verträglicher Säureadditionsform, wie Hydrochlorid oder Sulfat. Entwickler-Farbstoffe, die aromatische OH-Substituenten aufweisen, sind auch in ihrer Salzform mit Base geeignet, wie Alkalimetallphenolate.

[0063] Bevorzugte Entwicklerverbindungen sind:

1,4-Diaminobenzol(p-phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methylbenzol(p-toluylendiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethylbenzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethylbenzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethylbenzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 4-Phenylaminoanilin, 4-Dimethylaminoanilin, 4-Diethylaminoanilin, Hydroxyethyl-p-phenylendiamin, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-[(2-Methoxyethyl)-amino]anilin,

4-[(3-Hydroxypropyl)amino]anilin, Hydroxypropyl-bis-(N-hydroxyethyl-p-phenylendiamin)hydrochlorid, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)benzol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)diazacycloheptan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocetan, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan, Hydroxyethyl-3,4-methylendioxyanilin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, m-Aminophenol, 2-Amino-6-methylphenol, 4-Methylaminophenolsulfat, 4-Amino-m-cresol, 6-Amino-m-cresol, 6-Amino-m-cresol, 2-Amino-4-hydroxyethylaminoanisol, 2-Amino-5-methylphenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Methylaminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]methylphenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)phenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, Bis-(4-aminophenyl)amin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-(diethylamino)methylphenol, 5-Aminosalicylsäure, 2,5-Diaminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, weitere 4,5-Diaminopyrazolderivate, wie in EP 0 740 741 oder WO 94/08970 beschrieben, insbesondere 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol.

[0064] Bevorzugtere Entwickler-Farbstoffe sind p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, p-Aminophenol, m-Aminophenol, o-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiaminsulfat, 2-Amino-4-hydroxyethylaminoanisolsulfat, Hydroxyethyl-3,4-methylendioxyanilin, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin, Hydroxypropyl-bis-(N-hydroxyethylp-phenylendiamin)hydrochlorid, Hydroxyethyl-p-phenylendiamin-sulfat, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Methylaminophenolsulfat, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4-Amino-m-cresol, 6-Amino-m-cresol, 5-Amino-6-chlorcresol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat.

[0065] Bevorzugte Oxidations-Farbstoffvorstufen vom Kupplertyp für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) sind zum Beispiel m-Phenylendiaminderivate, Naphthol-, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolon- und m-Aminophenolderivate.

[0066] Besonders bevorzugte Kupplerverbindungen für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) sind N-(3-Dimethylaminophenyl)harnstoff, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2-Methyl-5-hydroxyethylaminophenol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]anisol, p-Aminophenol, m-Aminophenol und dessen Derivate, insbesondere 5-Amino-2-methylphenol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoracetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol, oder o-Aminophenol und dessen Derivate, wie 5-Methyl-2-(1-methylamino)phenol, 3-Dimethylaminophenol, 3-Diethylaminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 5-Amino-4-fluor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methylphenol, 3-Amino-2,4-dichlorphenol, 5-Amino-2,4-dichlorphenol, 3-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 3-Aminophenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methylphenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]phenol, 5-Amino-2-ethylphenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methylphenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methylphenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methylphenol, m-Diaminobenzol und dessen Derivate, wie 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)propan, 3-[(2-Aminoethyl)amino]anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)propan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)aminotoluol, Di(2,4-diaminophenoxy)methan, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]anilin, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)aminobenzol, o-Diaminobenzol und dessen Derivate, wie 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methylbenzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diaminobenzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylaminobenzol, 2,4-Diaminophenoxyessigsäure, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methylbenzol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]anilin, 3,4-Diaminobenzoessäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methylbenzol, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxybenzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxybenzol, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, Di- oder Trihydroxybenzolderivat, wie Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresor-

cin, 2,5-Dimethylresorcin, 1-Chlor-2,4-dihydroxybenzol, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2,6-Dihydroxyethylaminotoluol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methylbenzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
 Pyridinderivate, wie 2,6-Diaminopyridin, 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 3-Diamino-6-methoxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
 Naphthalinderivate, wie 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin, 2-Methyl-1-naphtholacetat,
 Morpholinderivate, wie 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin, Chinoxalinderivate, wie 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
 Pyrazolderivate, wie -Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon,
 Indolderivate, wie 4-Hydroxyindol, 5-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol, 2,3-Indolindion, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin,
 Methylendioxybenzolderivate, wie 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxyanilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, oder
 kationische Kupplerverbindungen, wie in FR 27 94 644 beschrieben, insbesondere auf Seite 11, Zeile 20 bis Seite 15, Zeile 34, und auf Seite 17, Zeilen 4 bis 12, Seite 178, Zeile 33 bis Seite 18, Zeile 24 beschrieben.

[0067] Besonders bevorzugte Kupplerverbindungen für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) sind Toluol-2,5-diaminsulfat, 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2,6-Dihydroxyethylaminotoluol, 2-Methyl-5-dihydroxyethylaminophenol, 2,4-Diaminophenoxyethylolhydrochlorid, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 3,4-Methylendioxyphenol, 2-Amino-4-hydroxyethylaminoanisolsulfat, 2,6-Di-(β -hydroxyethylamino)toluol, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 6-Hydroxyindol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dimethoxy-3,5-pyridindiaminhydrochlorid und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

[0068] Besonders bevorzugte Kupplerverbindungen für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) sind 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Di-(β -hydroxyethylamino)toluol, 2-Methylresorcin und 1-Naphthol.

[0069] Weiter bevorzugt für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) sind:

- die Entwickler/Kuppler-Kombination 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und 2-Methylresorcin sind bevorzugt für einen Zugang zu Rotschattierungen oder
- p-Toluoldiamin und 4-Amino-2-hydroxytoluol für einen Zugang zu Blau-Violett-Schattierungen oder
- p-Toluoldiamin und 2-Amino-4-hydroxyethylaminoanisol für einen Zugang zu Blauschattierungen oder
- p-Toluoldiamin und 2,4-Diaminophenoxyethinol für einen Zugang zu Blauschattierungen oder
- 3-Methyl-4-aminophenol und 4-Amino-2-hydroxytoluol für einen Zugang zu Orangeschattierungen oder
- p-Toluoldiamin und Resorcin für einen Zugang zu Braun-Grün-Schattierungen oder
- p-Toluoldiamin und 1-Naphthol für einen Zugang zu Blau-Violett-Schattierungen
oder
- p-Toluoldiamin und 2-Methylresorcin für einen Zugang zu Baun-Gold-Schattierungen.

[0070] Weiterhin betrifft eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die Kombination von einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der vorliegenden Erfindung mit autooxidierbaren Verbindungen, wie zum Beispiel Benzol, Indol oder Indolin, insbesondere 5,6-Dihydroxyindol oder 5,6-Dihydroxyindolinderivate, wie in WO 99/20234, insbesondere auf Seite 26, Zeile 10 bis Seite 28, Zeile 15, oder in WO 00/28957 auf Seite 2, 3. Absatz, beschrieben.

[0071] Bevorzugte autooxidierbare Benzolderivate für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) sind:

1,2,4-Trihydroxybenzol, 1-Methyl-2,4,5-trihydroxybenzol, 2,4-Diamino-6-methylphenol, 2-Amino-4-methylaminophenol, 2,5-Diamino-4-methylphenol, 2,6-Diamino-4-diethylaminophenol, 2,6-Diamino-1,4-dihydroxybenzol und die Salze von diesen Verbindungen, die mit Säure zugänglich sind.

[0072] Bevorzugte autooxidierbare Indolderivate für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) sind:

5,6-Dihydroxyindol, 2-Methyl-5,6-dihydroxyindol, 3-Methyl-5,6-dihydroxyindol, 1-Methyl-5,6-dihydroxyindol, 2,3-Dimethyl-5,6-dihydroxyindol, 5-Methoxy-6-dihydroxyindol, 5-Acetoxy-6-hydroxyindol, 5,6-Diacetoxyindol, Säure von 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure und die Salze von diesen Verbindungen, die mit Säure zugänglich sind.

[0073] Bevorzugte autooxidierbare Indolinderivate für eine Kombination mit einem kationischen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) sind:

5,6-Dihydroxyindolin, 1-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, 1-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin und die Salze von diesen Verbindungen, die mit Säure zugänglich sind.

[0074] Eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der vorliegenden Erfindung kann auch mit mindestens zwei verschiedenen Entwicklern und mindestens einer Kupplerverbindung oder mit mindestens zwei verschiedenen Kupplern und mindestens einer Entwicklerverbindung kombiniert werden. Solche Kombinationen werden zum Beispiel in der deutschen Patentanmeldung 19717224, insbesondere auf Seite 3, Zeile 31 bis Seite 5, Zeile 8 beschrieben.

[0075] Zusätzlich kann eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der vorliegenden Erfindung auch mit natürlich vorkommenden Farbstoffen, wie zum Beispiel Henna Rot, Henna neutral, Henna Schwarz, Kamilleblüte, Sandelholz, schwarzem Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Färberwurz, Catechu, Sedre und Alkanetwurz, kombiniert werden. Solche Färbeverfahren werden zum Beispiel in EP-A-404 868, insbesondere auf Seite 3, Zeile 55 bis Seite 4, Zeile 9, beschrieben.

[0076] Weiterhin kann eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) auch mit verkappten diazotierten Verbindungen kombiniert werden.

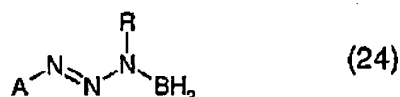
[0077] Verkappte Diazoniumverbindungen, die in Betracht kommen, schließen zum Beispiel Antidiazotate der Formel



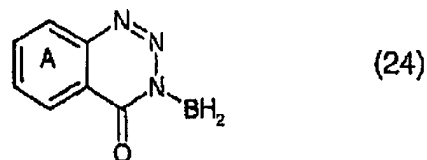
Diazosulfonate der Formel



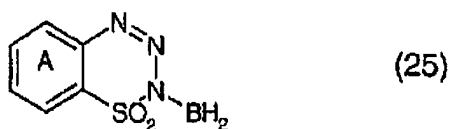
Triazene der Formel



und auch cyclische Triazine der Formel



oder



ein.

[0078] In Formel (22) bis (25):

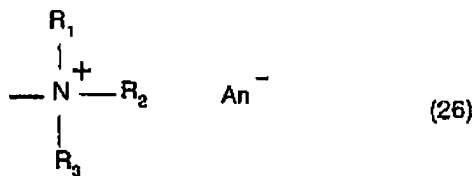
ist A der Rest von einem unsubstituierten oder substituierten, aromatischen oder heterocyclischen Aryl,

ist B der Rest von einem unsubstituierten oder substituierten, in Wasser löslichen aliphatischen oder aromatischen Aryl und

ist R eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe,

wobei es notwendig ist, dass mindestens eine der Gruppen, einen in Wasser solubilisierenden Rest enthält.

[0079] Als ein in Wasser solubilisierender Rest kommt zum Beispiel SO_3H , COOH , OH oder ein quaternisierter Ammoniumrest der Formel



infrage, worin R_1 , R_2 und R_3 jeweils unabhängig von den anderen unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl darstellen und An ein Anion darstellt.

[0080] Gemäß der Erfindung sind die Alkylgruppen R , R_1 , R_2 und R_3 im Allgemeinen als offenkettige oder verzweigte Alkylreste, zum Beispiel Methyl, Ethyl, n- und Isopropyl oder n-, sec- und tert-Butyl, zu verstehen.

[0081] Solche Alkylreste können mono- oder polysubstituiert sein, zum Beispiel mit Hydroxy, Carboxy, Halogen, Cyano oder C_1 - C_4 -Alkoxy.

[0082] Vorzugsweise sind die Alkylgruppen unsubstituiert und jede hat 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatome.

[0083] Als Anion An kommen sowohl anorganische als auch organische Anionen infrage, zum Beispiel Halogenid, wie Chlorid, Bromid oder Jodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Formiat, Acetat oder Lactat.

[0084] Das Anion wird im Allgemeinen durch das Herstellungsverfahren bestimmt. Vorzugsweise ist es Chlorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Methosulfat oder Acetat.

[0085] A ist der Rest von einem unsubstituierten oder substituierten aromatischen oder heterocyclischen Aryl. Geeignete Reste schließen zum Beispiel unsubstituierte oder substituierte Reste von Benzol, Reste an Position 1- oder 2- von Naphthalin, Rest an Position 2- von Thiophen, Rest an Position 2- of 1,3-Thiazol, Rest an Position 5- von 1,2-Thiazol, Rest an Position 2- von 1,3-Benzothiazol, Rest an Position 1- von 2,3-Benzothiazol, Rest an Position 2- von Aminoimidazol, Rest an Position 2- von 1,3,4-Thiadiazol, Rest an Position 2- von 1,3,5-Thiadiazol, Rest an Position 2- von 1,3,4-Triazol, Rest an Positionen 3-, 7- oder 8- von Pyrazol, Rest an Position 2- von Benzimidazol, Rest an Position 2- von Benzopyrazol, Rest an Positionen 2- oder 4- von Pyridin, Rest an Positionen 2-, 3-, 4-, 7- oder 8- von Chinolin, Rest an Position 2- von Aminopyrimidin und Rest an Position 3- von Aminoisoxazol, Rest an Position 5- von Aminochinolin, Rest an Position 4- von Aminodiphenylamin, Rest an Position 2- von Aminodiphenylether und Rest an Position 4- von Aminoazobenzol ein.

[0086] Solche Reste können ein- oder mehrfach substituiert sein, zum Beispiel mit C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Halogen, zum Beispiel Fluor, Brom oder Chlor, Nitro, Trifluormethyl, CN, SCN, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Benzylsulfonyl, Di- C_1 - C_4 -alkylaminosulfonyl, C_1 - C_4 -Alkylcarbonylamino, C_1 - C_4 -Alkoxy-sulfonyl oder mit Dihydroxy- C_1 - C_4 -alkylaminosulfonyl.

[0087] B ist der Rest von einem unsubstituierten oder substituierten, in Wasser löslichen, aliphatischen oder aromatischen Aryl, geeigneten aliphatischen Arylen, einschließlich insbesondere jene, die eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe tragen, zum Beispiel Ausgangsmaterialien für Reste B sind: Methylaminoessigsäure (Sarcosin), Methylaminobuttersäure, Methylaminopropionsäure, Ethylaminoessigsäure, Ethylaminobuttersäure, 1-Methylaminoethan-2-sulfonsäure, 1-Ethylaminoethan-2-sulfonsäure und 1-Methylaminopropan-3-sulfonsäure.

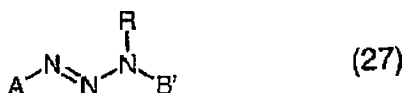
[0088] Als Ausgangsmaterialien für Reste B kommen insbesondere Anilinverbindungen und Aminonaphthalinverbindungen infrage, insbesondere jene, die eine Carbonsäure oder Sulfonsäuregruppe tragen. Die Aminogruppe von solchen Verbindungen kann unsubstituiert sein, ist jedoch vorzugsweise substituiert, zum Beispiel unsubstituiert oder C_1 - C_4 -Alkyl-substituiert, geeignete Substituenten davon sind insbesondere Hydroxy oder Carboxy.

[0089] Geeignete Kupplungskomponenten schließen zum Beispiel die Kupplungskomponenten, die üblicherweise für Azo-Farbstoffe verwendet werden und aus der relevanten Literatur bekannt sind, zum Beispiel jene der Benzolreihen, der Naphthalinreihen, der offenkettigen Methylen-aktiven Verbindungen (zum Beispiel Acyl-acetarylamide) und der heterocyclischen Reihen, ein.

[0090] Die Verbindungen der Formel (22), (23), (24) und (25) sind bekannt oder können in einer an sich bekannten Weise hergestellt werden.

[0091] Die Verbindungen der Formel (23), worin B den Rest von einem aliphatischen Aryl darstellt, sind gleichfalls bekannt oder können in einer an sich bekannten Weise hergestellt werden.

[0092] Die Verbindungen der Formel (27)



worin

A den Rest von einem unsubstituierten oder substituierten, in Wasser löslichen, aromatischen oder heterocyclischen Aryl darstellt,

B' den Rest von einem unsubstituierten oder substituierten, in Wasser löslichen, aliphatischen oder aromatischen Aryl darstellt, und

R eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe darstellt,

können gleichfalls in einer an sich bekannten Weise hergestellt werden.

[0093] Für A und R sind die Definitionen und bevorzugten Bedeutungen, die für Formel (22) bis (25) angezeigt sind, anzuwenden und für B' sind die Definitionen und bevorzugten Bedeutungen, die für B in Formel (22) bis (25) angezeigt sind, anzuwenden, insofern sie aromatische Amine betreffen.

[0094] Die Verbindungen der Formel (27) können zum Beispiel durch Diazotieren eines Amins der Formel A-NH₂ in üblicher Weise und Kuppeln desselben an ein Amin der Formel B'-NHR hergestellt werden, es kommen als Amine B'-NHR nur jene Verbindungen infrage, die an das Stickstoffatom kuppeln und nicht an dem Kohlenstoff des aromatischen Rings. Solche Verbindungen sind vorzugsweise Anilinderivate, die in 4 Positionen substituiert sind.

[0095] Die vorliegende Erfindung beschreibt auch Formulierungen, die für die Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichem Haar, verwendet werden.

[0096] Die Formulierungen sind auf menschliches Haar in verschiedenen technischen Formen auftragbar. Die spezifische technische Form kann im Hinblick auf die angestrebte Anwendung und/oder Farbstoff oder Farbstoffzusammensetzung ausgewählt werden. Technische Formen der Formulierung sind zum Beispiel eine Lösung, insbesondere eine verdickte wässrige oder wässrig alkoholische Lösung, eine Creme, Schaum, Shampoo, Pulver, ein Gel oder eine Emulsion.

[0097] Bevorzugte Formen für Formulierungen sind gebrauchsfertige Zusammensetzungen oder eine Mehrkammer-Färbevorrichtung oder „Kit“ von beliebigen der Mehrkammer-Verpackungssysteme mit Kammern, wie zum Beispiel in US 6 190 421, Spalte 2, Zeilen 16 bis 31 beschrieben.

[0098] Es ist von Vorteil, Zusammensetzungen von Farbstoffen herzustellen, die mit oxidationsmittelfreien Zusammensetzungen kurz vor dem Färbeverfahren nicht reduktionsstabil sind.

[0099] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Formulierungen von Farbstoffen, insbesondere jene der Formel (1), (2) oder (3) in Pulverform.

[0100] Die erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen können weiterhin jeden Wirkbestandteil, Additiv oder Hilfsmittel, die aus solchen Zubereitungen bekannt sind, umfassen.

[0101] Hilfsstoffe, die für solche Formulierungen geeignet sind, sind im Allgemeinen auf dem Gebiet des Haarfärbens üblich, wie oberflächenaktive Verbindungen oder Tenside, Lösungsmittel, Basen, Säuren, Parfüms, polymeres Hilfsmittel, Verdickungsmittel, Lichtstabilisatoren.

[0102] Bevorzugte Kombinationen für die färbenden Zusammensetzungen gemäß der Erfindung mit beim Färben von Haar verwendetem Hilfsmittel sind

Kombination von Direkt-Farbstoffen mit Oxidationsmitteln, um hellere Färbung zu erreichen, worin Oxidationsmittel insbesondere in WO 97/20545, insbesondere Seite 9, Zeilen 5 bis 9, beschrieben werden,
 Kombination von Direkt-Farbstoffen und/oder einem Oxidations-Farbstoff und Oxidationsmitteln in Form von Dauerwellenfixierlösung, insbesondere Oxidationsmittel, wie in DE-A-19713698, insbesondere Seite 4, Zeilen 52 bis 55, oder EP-A-10 62 940, insbesondere Seite 6, Zeilen 41 bis 47 (und in der äquivalenten WO 99/40895), beschrieben, Oxidations-Farbstoffe in Gegenwart von Oxidoreduktaseenzym, wie in WO 99/17730, insbesondere Seite 4, Zeile 11 bis Seite 13, Zeile 28, beschrieben, und WO 99/36034, insbesondere Seiten 3 bis 15,
 Kombination von kationischen Farbstoffen mit Polyolen oder Polyethern; Polyole oder Polyether, wie in EP-A-962 219, insbesondere Seite 27, Zeilen 14 bis 38, beschrieben,
 verdickende Polymere, wie in EP-A-970 684, insbesondere Seite 48, Zeile 16 bis Seite 51, Zeile 4, beschrieben,
 Zucker enthaltende Polymere, wie in EP-A-970 687, insbesondere Seite 28, Zeile 17 bis Seite 29, Zeile 23, beschrieben,
 quaternäre Ammoniumsalze, wie in WO 00/10517, insbesondere Seite 44, Zeile 16 bis Seite 46, Zeile 23, beschrieben,
 anionische Tenside, wie in WO 00/10518, insbesondere Seite 45, Zeile 11 bis Seite 48, Zeile 3 beschrieben,
 nicht ionische Tenside, wie in WO 00/10519, insbesondere Seite 45, Zeile 11 bis Seite 50, Zeile 12, beschrieben, oder
 Silikone, wie in WO 00/12057, insbesondere Seite 45, Zeile 9 bis Seite 55, Zeile 2, beschrieben,
 oxidatives Mittel oder Laser- oder Direkt-Farbstoffe, wie in EP-920 856, insbesondere Seite 2, Zeile 31 bis Seite 53, Zeile 36, oder auf Seite 49, Zeile 38 bis Seite 50, Zeile 41, beschrieben, mit Direkt-Farbstoffen, wie auf Seite 3, Zeile 54 bis Seite 48, Zeile 52 beschrieben, oder
 Direkt-Farbstoffe in Gegenwart von kationischem Amphoter, substantivem Polymer, wie in EP-953 334, insbesondere auf Seite 2, Zeile 39 bis Seite 7, Zeile 44, beschrieben, mit Direkt-Farbstoffen, wie auf Seite 8, Zeile 54 bis Seite 27, Zeile 16 beschrieben, und Polymere, wie auf Seite 27, Zeile 17 bis Seite 30, Zeile 14 beschrieben, oder
 Direkt-Farbstoffformulierungen mit Polymerverdickungsmittel auf Basis von Acrylsäure, wie in EP-970 685, insbesondere auf Seite 2, Zeile 39 bis Seite 10, Zeile 1, beschrieben, mit Direkt-Farbstoffen, wie auf Seite 10, Zeile 7 bis Seite 48, Zeile 15 beschrieben, mit Polymeren, wie auf Seite 48, Zeile 17 bis Seite 49, Zeile 28 beschrieben.

[0103] Die erfindungsgemäße färbende Zusammensetzung umfasst in vielen Fällen mindestens ein Tensid. Geeignete Tenside sind anionische, zwitterionische, amphotere, nicht ionische und kationische Tenside. Jedoch in vielen Fällen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen und nicht ionischen Tensiden auszuwählen.

[0104] Zur Verwendung in den erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen geeignete anionische Tenside schließen alle anionischen oberflächenaktiven Substanzen ein, die zur Verwendung auf dem menschlichen Körper geeignet sind. Solche Substanzen werden durch eine anionische Gruppe charakterisiert, die Löslichkeit in Wasser verleiht, zum Beispiel eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphatgruppe oder eine lipophile Alkylgruppe mit ungefähr 10 bis 22 Kohlenstoffatomen. Zusätzlich können Glykol- oder Polyglykolethergruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen und auch Hydroxygruppen in dem Molekül vorliegen. Die Nachstehenden sind Beispiele für geeignete anionische Tenside, jeweils in Form von Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzen oder Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumsalzen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen in der Alkanolgruppe:

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen (Seifen)
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$, worin R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellt und $x = 0$ oder von 1 bis 16,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Acylgruppe,
- Acylisothionate mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremonoalkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- lineare α -Olefin sulfonate mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- α -Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,

- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$, worin R' eine vorzugsweise lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt und $x' = 0$ oder 1 bis 12,
- Gemische von oberflächenaktiven Hydroxysulfonaten gemäß DE-A-37 25 030, insbesondere Seite 3, Zeilen 40 bis 55,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354, insbesondere Seite 4, Zeilen 42 bis 62,
- Sulfonate von ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344, insbesondere Seite 2, Zeilen 36 bis 54,
- Ester von Weinsäure und Citronensäure mit Alkoholen, die Additionsprodukte von ungefähr 2 bis 12 Molekülen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellen, oder
- anionische Tenside, wie in WO 00/10518, insbesondere Seite 45, Zeile 11 bis Seite 48, Zeile 3, beschrieben.

[0105] Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen in dem Molekül und auch insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8-C_{22} -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

[0106] Oberflächenaktive Verbindungen, die mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Gruppe $-COO^{(-)}$ oder $-SO_3^{(-)}$ in dem Molekül tragen, werden zwitterionische Tenside genannt. Zwitterionische Tenside, die besonders geeignet sind, sind die so genannten Betaine, wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, zum Beispiel Cocoalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, zum Beispiel Cocoacylaminopropyldimethylammoniumglycinat und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkyl- oder Acylgruppe und auch Cocoacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das Fettsäureamidderivat, bekannt unter dem CTFA-Namen Cocoamidopropylbetain.

[0107] Ampholytische Tenside, die in der Bedeutung von oberflächenaktiven Verbindungen zu verstehen, die zusätzlich zu einer C_8-C_{18} -Alkyl- oder -Acylgruppe mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine Gruppe $-COOH$ oder $-SO_3H$ in dem Molekül enthalten und in der Lage sind, innere Salze zu bilden. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside schließen N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils ungefähr 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe ein. Ampholytische Tenside, denen spezieller Vorzug gegeben wird, sind N-Cocoalkylaminopropionat, Cocoacylaminoethylaminopropionat und $C_{12}-C_{18}$ -Acylsarcosin.

[0108] Nicht ionische Tenside werden in WO 00/10519, insbesondere Seite 45, Zeile 11 bis Seite 50, Zeile 12, beschrieben.

[0109] Nicht ionische Tenside enthalten als die hydrophile Gruppe zum Beispiel eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination von Polyol- und Polyglykoethergruppen.

[0110] Solche Verbindungen sind zum Beispiel:

- Additionsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder von 0 bis 5 Mol Propylenoxid mit linearen Fettalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, mit Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und mit Alkylphenolen mit 8 bis 15 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe,
- $C_{12}-C_{22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Additionsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid mit Glycerin,
- C_8-C_{22} -Alkylmono- und -oligoglycoside und ethoxylierte Analoge davon;
- Additionsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid mit Rizinusöl und hydriertem Rizinusöl,
- Additionsprodukte von Ethylenoxid mit Sorbitanfettsäureestern,
- Additionsprodukte von Ethylenoxid mit Fettsäurealkanolamiden.

[0111] Beispiele für kationische Tenside, die in den erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen verwendet werden können, sind insbesondere quaternäre Ammoniumverbindungen. Vorzug wird Ammoniumhalogeniden, wie Alkyltrimethylammoniumchloriden, Dialkyldimethylammoniumchloriden und Trialkylmethylammoniumchloriden, zum Beispiel Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid, gegeben. Weitere kationische Tenside, die gemäß der Erfindung verwendet werden können, sind quaternisierte Proteinhydrolysate.

[0112] Auch geeignet gemäß der Erfindung sind kationische Silikonöle, wie zum Beispiel die kommerziell erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow-Corning-929-Emulsion (umfassend ein Hydroxylamino-modifiziertes Silikon, das auch als Amodimethicon bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) und auch Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80) oder Silikone, wie in WO 00/12057, insbesondere Seite 45, Zeile 9 bis Seite 55, Zeile 2, beschrieben.

[0113] Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine, wie das Stearylamidopropyldimethylamin, erhältlich unter dem Namen Tego Amid® 18, zeichnen sich nicht nur durch eine gute Konditionierungswirkung, sondern auch insbesondere durch deren gute Bioabbaubarkeit aus.

[0114] Quaternäre Esterverbindungen, so genannte "Esterquats", wie die Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate, vermarktet unter der Handelsmarke Stepantex®, sind auch sehr leicht bioabbaubar.

[0115] Ein Beispiel für ein quaternäres Zuckerderivat, das als kationisches Tensid verwendet werden kann, ist das kommerzielle Produkt Glucquat® 100, gemäß der CTFA-Nomenklatur ein „Laurylmethylgluceth-10-hydroxypropyldimoniumchlorid“.

[0116] Die als Tenside verwendeten Alkylgruppen enthaltenden Verbindungen können einzelne Substanzen sein, jedoch ist die Verwendung von natürlichen Rohmaterialien pflanzlichen oder tierischen Ursprungs im Allgemeinen bei der Herstellung solcher Substanzen bevorzugt mit dem Ergebnis, dass die erhaltenen Substanzgemische verschiedene Alkylkettenlängen gemäß dem angewendeten besonderen Ausgangsmaterial aufweisen.

[0117] Die Tenside, die Additionsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid mit Fettalkoholen oder Derivaten von solchen Additionsprodukten darstellen, können entweder Produkte mit einer „normalen“ homologen Verteilung oder Produkt mit einer beschränkten homologen Verteilung sein. „Normale“ homologe Verteilung ist in der Bedeutung von Gemischen mit Homologen, erhalten in der Reaktion von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren, zu verstehen. Beschränkte homologe Verteilungen werden andererseits erhalten, wenn zum Beispiel Hydrocalcite, Alkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Alkalimetalloxide, Hydroxide oder Alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit beschränkter homologer Verteilung kann bevorzugt sein.

[0118] Weitere bevorzugte Wirkbestandteile der erfindungsgemäßen Formulierung, Hilfsstoffe und Additive sind wie nachstehend:

- nicht ionische Polymere, zum Beispiel Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere, wie quaternisierte Zelluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchloridpolymere, Copolymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid und Acrylsäure, wie kommerziell unter dem Namen Merquat® 280 erhältlich, und deren Verwendung beim Haarefärben wird zum Beispiel in DE-A-44 21 031, insbesondere Seite 2, Zeilen 20 bis 49, oder EP-A-953 334, insbesondere Seite 27, Zeile 17 bis Seite 30, Zeile 11, beschrieben, Acrylamid/Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, Diethylsulfat-quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Imidazoliummethochlorid-Copolymere,
- quaternisierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere, wie zum Beispiel Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere, wie zum Beispiel Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel, wie Agar, Guargummi, Alginate, Xanthangummi, Gummi arabicum, Karayagummi, Johannesbrotbaummehl, Leinsamengummi, Dextrane, Zellulosederivate, zum Beispiel Methylzellulose, Hydroxyalkylzellulose und Carboxymethylzellulose, Stärkefraktionen und Derivate, wie Amylose, Amylopectin und Dextrine, Tone, zum Beispiel Bentonit oder vollständig synthetisierte Hydrocolloide, wie zum Beispiel Polyvinylalkohol,
- Strukturierungsmittel, wie Glukose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen, wie Phosphorlipide, zum Beispiel Sojalecithin, Eilecithin und Cepha-

line,

- Silikonöle und auch konditionierende Verbindungen, zum Beispiel solche wie jene, beschrieben in DE-A-19729080, insbesondere Seite 2, Zeilen 20 bis 49, EP-A-834 303, insbesondere Seite 2, Zeile 18 bis Seite 3, Zeile 2 oder EP-A-312 343, insbesondere Seite 2, Zeile 59 bis Seite 3, Zeile 11,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin, Collagen, Keratin, Milchprotein-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, Kondensationsprodukte davon mit Fettsäuren und auch quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisorbit und Cyclodextrine,
- Solubilisatoren, wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkbestandteile, wie Piroctone, Ölamine und Zinkomadin,
- weitere Substanzen zum Einstellen des pH-Werts,
- Wirkbestandteile, wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidincarbonsäuren und Salze davon, Pflanzenextrakt und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtstabilisatoren und UV-Absorptionsmittel, wie zum Beispiel in EP-A-819 422, insbesondere Seite 4, Zeilen 34 bis 37, beschrieben,
- Konsistenzregulatoren, wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse, wie Spermaceti, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettalkanamide,
- Polyethylenglykole und Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 150 bis 50000, zum Beispiel solche wie jene, die in EP-A-801 942, insbesondere Seite 3, Zeilen 44 bis 55, beschrieben sind,
- komplexierende Mittel, wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- quellende und Eindringsubstanzen, wie Polyole und Polyolether, wie zum Beispiel ausführlich in EP-A-962 219, insbesondere Seite 27, Zeilen 18 bis 38, angeführt, zum Beispiel Glycerin, Propylenglykol, Propylenglykolmonoethylether, Butylglykol, Benzylalkohol, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe und auch primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrole,
- Opazitätsmittel, wie Latex,
- Perlglanzmittel, wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel, wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft, und auch
- Antioxidantien,
- Polyole oder Polyether, wie in EP-A-962 219, insbesondere Seite 27, Zeilen 14 bis 38, beschrieben,
- verdickende Polymere, wie in EP-A-970 684, insbesondere Seite 48, Zeile 16 bis Seite 51, Zeile 4, beschrieben,
- Zucker enthaltende Polymere, wie in EP-A-970 687, insbesondere Seite 28, Zeile 17 bis Seite 29, Zeile 23, beschrieben,
- quaternäre Ammoniumsalze, wie in WO 00/10517, insbesondere Seite 44, Zeile 16 bis Seite 46, Zeile 23, beschrieben.

[0119] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung sind Oxidationsmittel als beliebiges Oxidationsmittel, das üblicherweise für oxidatives Haarfärben verwendet wird, zum Beispiel verdünnte Wasserstoffperoxidlösungen, Wasserstoffperoxidemulsionen oder Wasserstoffperoxidgele, Alkalimetallperoxide, organische Peroxide, wie Harnstoffperoxide, Melaminperoxide, zu verstehen, oder Alkalimetallbromaffixierungen sind auch anwendbar, wenn ein Schattierungspulver auf der Grundlage von halbpermanenten direkten Haar-Farbstoffen verwendet wird.

[0120] Bevorzugtes Oxidationsmittel ist Wasserstoffperoxid, bevorzugt in etwa 2 bis 30 Gew.-%, bevorzugter in 3 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt in 6 bis 12 Gew.-% des Gesamtgewichts von einer wässrigen Zusammensetzung, wie eine Lösung, Dispersion oder Gel der Emulsion.

[0121] Die wässrige Zusammensetzung kann alle üblichen Komponenten umfassen, die für die verschiedenen Anwendungen von Oxidationsmittelzusammensetzungen verwendet werden, wie in K. Schrader, „Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika“, 2. Auflage (1989), Seite 832-840 beschrieben.

[0122] Weitere bevorzugte Oxidationsmittel sind

- Oxidationsmittel, um aufgehellte Färbung zu erreichen, wie in WO 97/20545, insbesondere Seite 9, Zeilen 5 bis 9, beschrieben,
- Oxidationsmittel in Form von Dauerwellenfixierungslösung, wie in DE-A-19713698, insbesondere Seite 4, Zeilen 52 bis 55 und Zeilen 60 und 61, beschrieben, oder EP-A-1 062 940, insbesondere Seite 6, Zeilen 41 bis 47 (und in dem Äquivalent WO 99/40895).

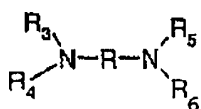
[0123] Ein Oxidationsmittel kann in den erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen vorzugsweise in einer Menge von 0,01 % bis 6 %, insbesondere von 0,01 % bis 1 %, bezogen auf die gesamte färbende Zusammensetzung, vorliegen.

[0124] Bevorzugte Katalysatoren sind Metallionen, wie zum Beispiel Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Al^{3+} , vorzugsweise Zn^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} .

[0125] Die Metallionen sind in jeder physiologisch geeigneten Salzform anwendbar. Bevorzugte Salze sind Acetat, Sulfat, Halogenid, Lactat und Tartrat.

[0126] Alkalimetallsulfite, wie Natrium-, Kalium-, Lithiumsulfit, Alkalimetalldisulfid, wie Natrium-, Kalium-, Lithiumdisulfid, Ascorbinsäure, tert-Butylhydrochinon und Ammoniumthiolactat.

[0127] Im Allgemeinen wird die Färbung mit einem Oxidationsmittel in Gegenwart einer Base durchgeführt. Basen sind zum Beispiel Ammoniak, Alkalimetallcarbonate, Erdalkalimetallcarbonate, Alkanolamine, wie zum Beispiel Mono-, Di- und Triethanolamin, Alkalimetallhydroxide, Erdalkalimetallhydroxide, Verbindungen der Formel



worin

R einen Propylrest, der mit OH oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist, darstellt,

R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unabhängig oder abhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Hydroxy-(C_1 - C_4)alkyl darstellen.

[0128] Alkalimetall ist zum Beispiel Natrium, Kalium oder Lithium.

[0129] Erdalkalimetall ist zum Beispiel Magnesium oder Calcium.

[0130] Die Säuren sind anorganische oder organische Säuren, wie Salzsäure, Weinsäure, Citronensäure, Ascorbinsäure und Phosphorsäure.

[0131] Die Verwendung von UV-Absorptionsmitteln kann natürliches und gefärbtes Haar vor den schädigenden Strahlen der Sonne wirksam schützen und die Waschechtheit des gefärbten Haars steigern.

[0132] Bevorzugte UV-Absorptionsmittel der erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen sind:

- kationische Benzotriazol-UV-Absorptionsmittel, wie in WO 01/36396, insbesondere Seite 1, Zeile 20 bis Seite 2, Zeile 24 und bevorzugt auf Seite 3 bis 5 und auf Seiten 26 bis 37, beschrieben, oder
- kationisches Benzotriazol-UV in Kombination mit Antioxidationsmitteln, wie in WO 01/36396, insbesondere auf Seite 11, Zeile 14 bis Seite 18, beschrieben, oder
- UV-Absorptionsmittel in Kombination mit Antioxidantien, wie in US-Patent 5 922 310, insbesondere in Spalte 2, Zeilen 1 bis 3, beschrieben,
- UV-Absorptionsmittel in Kombination mit Antioxidantien, wie in US-Patent 4 786 493, insbesondere in Spalte 1, 42 bis Spalte 2, Zeile 7 und bevorzugt in Spalte 3, 43 bis Spalte 5, Zeile 20, beschrieben, oder
- Kombination von UV-Absorptionsmitteln, wie in US-Patent 5 830 441, insbesondere in Spalte 4, Zeilen 53 bis 56, beschrieben, oder
- Kombination von UV-Absorptionsmitteln, wie in WO 01/36396, insbesondere Seite 11, Zeilen 9 bis 13, beschrieben, oder
- Triazinderivate stellen wirksamen UV-Schutz bereit, wie in WO 98/22447, insbesondere Seite 1, Zeile 23 bis Seite 2, Zeile 4 und bevorzugt auf Seite 2, Zeile 11 bis Seite 3, Zeile 15 und besonders bevorzugt auf Seiten 6 bis 7 und 12 bis 16, beschrieben, oder
- Kombination der kosmetischen Formulierungen, wie in WO 98/22447 beschrieben, mit einem oder mehr als einem weiteren UV-Filter, wie in den nachstehenden Patenten beschrieben:

(Abkürzungen T: Tabelle, R: Reihe, Verb.: Verbindung, Bsp.: Verbindung(en) von Patentbeispiel, S. = Seite; SS = Seiten)

EP 895776	Verb. in Reihen 48-58, S. 3; R 25 + 33, S. 5
WO 9220690	Polymerverb. in Beispielen 3-6
EP 1000950	Verb. in Tabelle 1, SS 18-21
EP 1060734	T 1-3, SS 11-14
EP 1059082	Bsp. 1; T 1, SS 9-11
EP 1008586	Bsp. 1-3, SS 13-15
EP 1005855	T 3, S. 13
EP 1129695	Bsp. 1-7, SS 13-14
EP 967200	Bsp. 2; T 3-5, SS 17-20
EP 945125	T 3 a + b, SS 14-15
EP 924246	T 2, S. 9
EP 911020	T 2, S. 11-12
EP 916335	T 2-4, SS 19-41
EP 852137	T 2, SS 41-46
EP 858318	T 1, S. 6
EP 826361	T 1, SS 5-6
EP 503338	T 1, SS 9-10
WO 9301164	T 1 + 2, SS 13-22
EP 823418	Bsp. 1-4, SS 7-8
WO 9714680	Bsp. 1-3, S. 10
EP 1027883	Verbindung VII, S. 3
EP 832641	Bsp. 5 + 6 p 7; T 2, S. 8
US 5338539	Bsp. 1-9, SS 3 + 4
EP 517103	Bsp. 3, 4, 9, 10 SS 6-7
EP 1123934	T 3, S. 10

EP 1027883	Verb. I-VI, S. 3
EP 969004	Bsp. 5, T 1, SS 6-8
US 5801244	Bsp. 1-5, SS 6-7
EP 832642	Bsp. 22, T 3 SS, 10-15; T 4, S. 16
US 5346691 (EP 570838)	Bsp. 40, S. 7; T 5, S. 8
EP 517104	Bsp. 1, T 1, SS 4-5; Bsp. 8, T 2, SS 6-8
WO 200149686	Bsp. 1-5, SS 16-21
EP 944624	Bsp. 1 + 2, SS 13-15
EP 933376	Bsp. 1-15, SS 10-21
EP 863145	Bsp. 1-11, SS 12-18
EP 780382	Bsp. 1-11, SS 5-7
EP 626950	alle Beispiele
EP 10881140	Bsp. 1-9, SS 11-16
WO 9217461	Bsp. 1-22, SS 10-20
WO 0168047	Tabellen auf SS 85-96
EP 613893	Bsp. 1-5 + 15, T 1, SS 6-8
EP 1064922	Verbindungen 1-34, SS 6-14
EP 1028120	Bsp. 1-5, SS 5-13
EP 1008593	Bsp. 1-8, SS 4-5
EP 669323	Bsp. 1-3, S. 5
EP 1108712	4,5-Dimorpholino-3-hydroxypyridazin
JP 2000319629	CAS Reg.-Nr. 80142-49-0, 137215-83-9, 307947-82-6
EP 420707 B1	Bsp. 3, S. 13 (80142-49-0)
US 5635343	alle Beispiele
EP 1167358	alle Beispiele

[0133] Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Kombination einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) mit UV-Absorptionsmitteln.

[0134] Bevorzugte UV-Absorptionsmittel werden in WO 98/22447 beschrieben.

[0135] Bevorzugte kosmetische Formulierungen enthalten eine Kombination von einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) mit UV-Absorptionsmitteln und einem oder mehr als einem weiteren UV-Schutzmittel für die nachstehenden Substanzklassen:

p-Aminobenzoesäurederivate, zum Beispiel 4-Dimethylaminobenzoesäure-2-ethylhexylester;

Salicylsäurederivate, zum Beispiel Salicylsäure-2-ethylhexylester;

Benzophenonderivate, zum Beispiel 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und dessen 5-Sulfonsäurederivat;

Dibenzoylmethanderivate, zum Beispiel 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;

Diphenylacrylate, zum Beispiel 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat und 3-(Benzofuranyl)-2-cyanoacrylat; 3-Imidazol-4-ylacrylsäure und Ester;

Benzofuranderivate, insbesondere 2-(p-Aminophenyl)benzofuranderivate, beschrieben in EP-A-582 189, US 5 338 539, US 5 518 713 und EP-A-613 893;

polymere UV-Absorptionsmittel, zum Beispiel die Benzylidenmalonatderivate, beschrieben in EP-A-709 080;

Zimtsäurederivate, zum Beispiel der 4-Methoxzimtsäure-2-ethylhexylester und Isoamylester oder Zimtsäurederivate, beschrieben in US 5 601 811 und WO 97/00851;

Kampferderivate, zum Beispiel 3-(4'-Methyl)benzylidenbornan-2-on, 3-Benzylidenbornan-2-on, N-[2-(und 4)-2-Oxyborn-3-ylidenmethyl]benzyl]acrylamidpolymer, 3-(4'-Trimethylammonium)benzylidenbornan-2-onmethylsulfat, 3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und Salze, 3-(4'-Sulfo)benzylidenbornan-2-on und Salze; Kampferbenzalkoniummethosulfat;

Hydroxyphenyltriazinverbindungen, zum Beispiel 2-(4'-Methoxyphenyl)-4,6-bis(2'-hydroxy-4'-n-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxypropyloxy)-2-hydroxy]phenyl]-6-(4-methoxyph-

nyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis[[4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxy]phenyl]-6-[4-(2-methoxyethylcarboxyl)phenylamino]-1,3,5-triazin;
 2,4-Bis[[4-(tris(trimethylsilyloxy)silylpropyloxy)-2-hydroxy]phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin;
 2,4-Bis[[4-(2"-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin;
 2,4-Bis[[4-(1',1',1',3',5',5',5'-heptamethyltrisilyl-2"-methylpropyloxy)-2-hydroxyphenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin;
 2,4-Bis[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxypropyloxy)-2-hydroxy]phenyl]-6-[4-ethylcarboxyl)phenylamino]-1,3,5-triazin;

Benzotriazolverbindungen, zum Beispiel 2,2'-Methylenbis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol);

Trianilino-s-triazinderivate, zum Beispiel 2,4,6-Trianilin-(p-carbo-2'-ethyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin und die UV-Absorptionsmittel offenbart in US 5 332 568, EP-A-517 104, EP-A-507 691, WO 93/17002 und EP-A-570 838;
 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und Salze davon;

o-Aminobenzoessäuremethylester;

physikalische Sonnenschutzmittel, beschichtet oder nicht, wie Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxide, Glimmer, MnO, Fe₂O₃, Ce₂O₃, Al₂O₃, ZrO₂. (Oberflächenbeschichtungen: Polymethylmethacrylat, Methicon (Methylhydrogenpolysiloxan CAS 9004-73-3), Dimethicon, Isopropyltitantrioisostearat (CAS 61417-49-0), Metallseifen, wie Magnesiumstearat (CAS 4086-70-8), Perfluoralkoholphosphat, wie C₉₋₁₅-Fluoralkoholphosphat (CAS 74499-44-8; JP 5-86984, JP 4-330007)). Die primäre Teilchengröße ist im Durchschnitt 15 nm bis 35 nm und die Teilchengröße in Dispersion liegt in dem Bereich von 100 nm bis 300 nm.

[0136] Aminohydroxybenzophenonderivate, offenbart in DE 10011317, EP 1 133 980 und EP 1 046 391, Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und Salze davon, wie in EP 1 167 358 offenbart.

[0137] Die UV-Absorptionsmittel, die in "Sunscreens", Hrsg.

[0138] N. J. Lowe, N. A. Shaath, Marcel Dekker, Inc., New York und Basel oder in Cosmetics & Toiletries (107), 50 ff. (1992) beschrieben wurden, können auch als zusätzliche UV-Schutzsubstanzen verwendet werden.

[0139] Synergistische Effekte werden beobachtet, wenn UV-Absorptionsmittel in Kombination mit Antioxidantien verwendet werden. Beispiele für Antioxidantien, die verwendet werden können, werden in WO 01/36396 (Seiten 11-18), US 5 922 310 und US 4 786 493 angeführt.

[0140] Weitere zusätzlich zu den ungeladenen und kationischen Benzotriazol-UV-Absorptionsmitteln in den Formulierungen verwendete bevorzugte UV-Absorptionsmittel ohne Begrenzung zu den nachstehend aufgeführten sind Substanzen vom Benzophenon-Typ, wie Benzophenon-1, Benzophenon-2, Benzophenon-3, Benzophenon-4, Benzophenon-5 (Natriumsalz) oder Substanzen vom Benzotriazol-Typ, wie Benzolsulfonsäure, 3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-(1-methylpropyl)-, Mononatriumsalz; 2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol; 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol, verzweigt und linear. Typische Bestandteile in der Ölphase von Emulsionen (Wasser-in-Öl-, Öl-in-Wasser- oder Triele-Emulsion), oder in Haarölen verwendet, können aus den nachstehenden Substanzgruppen ohne Begrenzung mit der Art von lipophilen Bestandteilen zu jenen Substanzen ausgewählt werden:

Geeignete kosmetische Zubereitungen können gewöhnlich 0,05 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, in einem oder mehreren UV-Absorptionsmitteln enthalten.

[0141] Bevorzugt sind die kosmetischen Zubereitungen, die mindestens ein Triazinderivat-UV-Absorptionsmittel enthalten, zum Beispiel von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, und die kosmetischen Zusammensetzungen enthalten mindestens ein kationisches Benzotriazol von 0,05 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Typische kosmetische Formulierungen, die ungeladene und/oder kationische Benzotriazole und/oder Antioxidantien einzeln oder in Kombinationen enthalten, sind Abspülprodukte (zum Beispiel Shampoos, Haarspülungen, Konditionierer usw.).

[0142] Geeignete kosmetische Formulierungen sind:

- kosmetische Haarbehandlungs-Zubereitungen, zum Beispiel Haarwasch-Zubereitungen in Form von Shampoos und Konditionierern, Haarpflege-Zubereitungen, zum Beispiel Vorbehandlungs-Zubereitungen, oder zu Leave-On-Produkte, wie Sprays, Cremes, Gele, Lotionen, Mousse und Öle, oder
- Haartoniken, Stylingcremes, Stylinggele, Pomaden, Haarspülungen, Behandlungspackungen, intensive Haarbehandlungen, Haarstrukturierungs-Zubereitungen, zum Beispiel Haarwellen-Zubereitungen für Dauerwellen (Heißwelle, Mildwelle, Kaltwelle), Haarglättungs-Zubereitungen, flüssige Haarfestiger-Zubereitungen

gen, Haarschäume, Haarsprays, bleichende Zubereitungen, zum Beispiel Wasserstoffperoxidlösungen, aufhellende Shampoos, bleichende Cremes, bleichende Pulver, bleichende Paste oder Öle, temporäre, halbdauerhafte oder dauerhafte Haarfärbungen, Zubereitungen, die selbstoxidierende Farbstoffe enthalten, oder natürliche Haarfärbemittel, wie Henna oder Kamille.

[0143] Die aufgeführten Endformulierungen können in einer breiten Vielzahl von Darreichungsformen vorliegen, zum Beispiel:

- in Form von flüssigen Zubereitungen, wie W/O-, O/W-, O/W/O-, W/O/W- oder PIT-Emulsion und alle Arten von Mikroemulsionen,
- in der Form eines Gels,
- in der Form eines Öls, einer Creme, Milch oder Lotion,
- in der Form eines Pulvers, eines Lacks, einer Tablette oder Make-up,
- in der Form eines Stifts,
- in der Form eines Sprays (Spray mit Treibmittelgas oder Pumpbetätigungsspray) oder ein Aerosol,
- in der Form eines Schaums oder
- in der Form einer Paste.

[0144] Von spezieller Bedeutung als kosmetische Zubereitungen für das Haar sind die vorstehend erwähnten Zubereitungen zur Haarbehandlung, insbesondere Haarwasch-Zubereitungen in Form von Shampoos, Haarkonditionierern, Haarpflege-Zubereitungen, zum Beispiel Vorbehandlungs-Zubereitungen, Haartonikum, Stylingcremes, Stylinggele, Pomaden, Haarspülungen, Haarpackungen, intensive Haarbehandlungen, Haarglättings-Zubereitungen, flüssige Haarfestiger-Zubereitungen, Haarschäume und Haarsprays. Von besonderem Interesse sind Haarwasch-Zubereitungen in Form von Shampoos.

[0145] Ein Shampoo hat zum Beispiel die nachstehende Zusammensetzung: von 0,01 bis 5 Gew.-% eines erfindungsgemäßen UV-Absorptionsmittels, 12,0 Gew.-% Nariumlaureth-2-sulfat, 4,0 Gew.-% von Cocoamidopropylbetain, 3,0 Gew.-% Natriumchlorid und Wasser auf 100 %.

[0146] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft mikronisierte UV-Absorptionsmittel, zum Beispiel:

- Feuchtvermahlen mit einem harten Vermahlungsmedium, zum Beispiel Zirkoniumsilikat, und ein Schutzensid oder ein Schutzpolymer in Wasser oder in einem geeigneten organischen Lösungsmittel,
- Sprühfärben aus einem geeigneten Lösungsmittel, zum Beispiel wässrigen Suspensionen oder Suspensionen, die organische Lösungsmittel enthalten, oder echte Lösungen in Wasser, Ethanol, Dichlorethan, Toluol oder N-Methylpyrrolidon usw.;
- durch die Ausdehnung gemäß dem RESS-Verfahren (Rapid Expansion of Supercritical Solutions = schnelle Ausdehnung von superkritischen Lösungen) von superkritischen Fluids (zum Beispiel CO₂), worin das/die UV-Filter oder -Filter (Mehrzahl) gelöst wird/werden, oder die Ausdehnung von fluidem Kohlendioxid zusammen mit einer Lösung von einem oder mehreren UV-Filtern in einem geeigneten organischen Lösungsmittel;
- durch Wiederausfällung von geeigneten Lösungsmitteln, einschließlich superkritischen Fluids (GASR-Verfahren = Gasantilösungsmittelumkristallisation/PCA-Verfahren = Ausfällung mit verdichteten Antilösungsmitteln).

[0147] Als Vermahlungsapparatur für die Herstellung der mikronisierten organischen UV-Absorptionsmittel können zum Beispiel eine Strahlmühle, Kugelmühle, Vibratormühle oder Hammermühle, vorzugsweise eine Hochgeschwindigkeitsmahlmühle verwendet werden. Das Vermahlen wird vorzugsweise mit einer Vermahlungshilfe, zum Beispiel einem alkylierten Vinylpyrrolidonpolymer, einem Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymer, einem Acylglutamat, einem Alkylpolyglucosid, Cetareth-25 oder einem Phospholipid, ausgeführt.

[0148] Die so erhaltenen mikrovisierten UV-Absorptionsmittel haben gewöhnlich eine mittlere Teilchengröße, die von 0,02 bis 2 µm, vorzugsweise von 0,05 bis 1,5 µm und spezieller von 0,1 bis 1,0 µm ist.

[0149] Die UV-Absorptionsmittel können auch trocken in Pulverform ebenfalls verwendet werden. Für den Zweck werden die für UV-Absorptionsmittel bekannten Vermahlungsverfahren, wie Vakuumverstäuben, Gegenstromsprühtrocknen usw., unterzogen. Solche Pulver haben eine Teilchengröße von 0,1 µm bis 2 µm. Um das Auftreten von Agglomeration zu vermeiden, können die UV-Absorptionsmittel mit einer oberflächenaktiven Verbindung vor dem Pulverisierungsverfahren beschichtet werden, zum Beispiel mit einem anionischen, nicht ionischen oder amphoteren Tensid, zum Beispiel einem Phospholipid oder einem bekannten Polymer, wie PVP, oder einem Acrylat. Die färbenden Zusammensetzungen gemäß der Erfindung können weiterhin antimikrobi-

elle Mittel umfassen.

[0150] Bevorzugte antimikrobielle Konservierungsmittel und antimikrobielle Wirkstoffe, die in Formulierungen verwendet werden (in den meisten Fällen wird der INCI-Name von den antimikrobiellen Substanzen erwähnt): Formaldehyd und para-Formaldehyd, Hydroxybiphenyle und deren Salze, wie ortho-Phenylphenol, Zinkpyrithion, Chlorbutanol, Hydroxybenzoesäuren und deren Salze und Ester, wie Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Butylparaben, Dibromhexamidin und dessen Salze, einschließlich Isothionat-(4,4'-hexamethylen-dioxybis(3-brombenzamidin) und 4,4'-Hexamethylenedioxybis(3-brombenzamidinium-2-hydroxyethansulfonat), Quecksilber, (Aceto-O)phenyl (insbesondere Phenylquecksilberacetat) und Mercurat-(2-), (Orthoborat(3-)-O)phenyl, Dihydrogen (insbesondere Phenylquecksilberborat), 1,3-Bis(2-ethylhexyl)-hexahydro-5-methyl-5-pyrimidin (Hexetidin), 5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2,4-Dichlorbenzylalkohol, 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (Trichlorcarban), p-Chlor-m-cresol, 2,4,4'-Trichlor-2-hydroxydiphenylether (Triclosan), 4,4'-Dichlor-2-hydroxydiphenylether, 4-Chlor-3,5-dimethylphenol (Chloroxylenol), Imidazolidinylharnstoff, Poly-(hexamethylenbiguanid)hydrochlorid, 2-Phenoxyethanol (Phenoxyethanol), Hexamethylentetramin (Methenamin), 1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantanchlorid (Quaternium 15), 1-(4-Chlorphenoxy)-1-(1-imidazolyl)-3,3-dimethyl-2-butanon (Climbazol), 1,3-Bis(hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-2,4-imidazolidindion (DMDM-Hydantoin), Benzylalkohol, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, 2,2'-Methylen-bis(6-brom-4-chlorphenol) (Bromchlorphen), Methylchlorisothiazolon, Methylisothiazolon, Octylisothiazolon, Benzylisothiazolon, 2-Benzyl-4-chlorphenol (Chlorphenon), Chloracetamid, Chlorhexidin, Chlorhexidinacetat, Chlorhexidingluconat, Chlorhexidinhydrochlorid, 1-Phenoxypropan-2-ol (Phenoxyisopropanol), 4,4-Dimethyl-1,3-oxazolidin (Dimethyloxazolidin), Diazolidinylharnstoff, 4,4'-Hexamethylenedioxybisbenzamidin und 4,4'-Hexamethylenedioxybis(benzamidinium-2-hydroxyethansulfonat), Glutaraldehyd (1,5-Pentandial), 7-Ethylbicyclooxazolidin, 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol (Chlorphenesin), Phenylmethoxymethanol und ((Phenylmethoxy)methoxy)methanol(benzylhemiformal), N-Alkyl(C₁₂-C₂₂)trimethylammoniumbromid und -chlorid (Cetrimoniumbromid, Cetrimoniumchlorid), Benzoldimethyl-(4-(2-(4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy)ethoxy)ethyl)ammoniumchlorid (Benzethoniumchlorid), Alkyl(C₈-C₁₈)dimethylbenzylammoniumchlorid, -bromid und -saccharinat (Benzalkoniumchlorid, Benzalkoniumbromid, Benz -alkoniumsaccharinat), Benzoessäure und deren Salze und Ester, Propionsäure und deren Salze, Salicylsäure und deren Salze, Sorbinsäure und deren Salze, Natriumjodat, anorganische Sulfite und Bisulfite, wie Natriumsulfit, Dehydroessigsäure, Ameisensäure, Mercurat-(1-ethyl)-2-mercaptobenzoat(2-)-O,S-hydrogen (Thiomersal oder Thiomerosal), 10-Undecylensäure und deren Salze, Octopirox (Piroctonolamin), Natriumhydroxymethylaminoacetat (Natriumhydroxymethylglycinat), 3-Jod-2-propinylbutylcarbammat, 10-Undecylensäure, Schwefel.

[0151] Kombinationen mit natürlichen antimikrobiellen Mitteln und chemisch modifizierten natürlichen Substanzen mit antimikrobiellen Wirkstoffen, wie Chitosanen und Chitosanderivaten, Farnesol, Pflanzenextrakte, wie Nelkenöl, Blaue-Zypresse-Öl usw., können auch verwendet werden.

[0152] Zur Verwendung auf menschlichem Haar können die färbenden Zusammensetzungen gewöhnlich in einen wässrigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wässrige kosmetische Träger schließen zum Beispiel Cremes, Sprays, Emulsionen, Gele, Pulver und auch Tensid enthaltende schäumende Lösungen, zum Beispiel Shampoos oder andere Zubereitungen, die zur Verwendung auf Keratin enthaltenden Fasern geeignet sind, ein. Solche Anwendungsformen werden im Einzelnen in Research Disclosure 42448 (August 1999) beschrieben. Falls erforderlich, ist es auch möglich, die färbenden Zusammensetzungen in wasserfreie Träger, wie zum Beispiel in US 3 369 970, insbesondere Spalte 1, Zeile 70 bis Spalte 3, Zeile 55, beschrieben, einzuarbeiten. Die erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen sind auch ausgezeichnet für das Färbeverfahren, das in DE-A-38 29 870 beschrieben wurde, unter Verwendung eines Färbekamms oder eines Färbepinsels geeignet.

[0153] Weitere Träger für färbende Zusammensetzungen werden zum Beispiel in „Dermatology“, herausgegeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Band 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7, Seiten 248-250, insbesondere auf Seite 243, Zeile 1 bis Seite 244, Zeile 12, beschrieben.

[0154] Geeignete Formulierungen für kationische Farbstoffe, die in den erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen verwendet werden können, werden zum Beispiel beschrieben WO 95/01772, insbesondere auf Seite 11, Zeile 29 bis Seite 12, Zeile 7, oder in WO 01/66646, insbesondere auf Seite 7, Zeile 1 bis Seite 22, und bevorzugt von Seite 16, Zeile 20 bis Seite 22, oder Direkt-Farbstoffe, wie in DE-A-19713698, insbesondere Seite 3, Zeile 51 bis Seite 4, Zeile 29 und Seite 4, Zeile 65 bis Seite 5, Zeile 60, beschrieben, oder

Direkt-Farbstoffe und Oxidationsmittel, wie in WO 97/20545, insbesondere auf Seite 9, Zeile 1 bis Seite 11, Zeile 4, insbesondere auf Seite 11, Zeile 6 bis Seite 13, Zeile 19, beschrieben.

[0155] Bevorzugte Formulierungen für kationische Farbstoffe mit anderen Farbstoffen, die in den erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen verwendet werden können, sind:

Kombinationen von Pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidinen mit mindestens einem kationischen Farbstoff, wie in EP 998 908, insbesondere auf Seite 47, Zeile 3 bis Seite 49, Zeile 26, und bevorzugt auf Seite 51, Zeile 4 bis Seite 52, Zeile 5, beschrieben, oder

Kombinationen von kationischen Farbstoffen, wie in FR-27 88 432, insbesondere auf Seite 53, Zeile 1 bis Seite 63, Zeile 23, beschrieben, insbesondere eine Kombination von kationischen Farbstoffen mit Arianors in FR-27 88 432, insbesondere auf Seiten 51 bis 52, oder insbesondere eine Kombination mit mindestens einem Basic Brown 17, Basic Brown 16, Basic Red 76 und Basic Red 118 und/oder mindestens einem Basic Yellow 57 und/oder mindestens einem Basic Blue 99, oder

Kombinationen von Direkt-Farbstoffen und/oder einem Oxidations-Farbstoff und Oxidationsmitteln in Form von Dauerwellenfixierungslösung, insbesondere mit Direkt-Farbstoffen, wie in DE-A-19713698, insbesondere Seite 4, Zeile 65 bis Seite 35, Zeile 59, beschrieben, oder

Kombinationen von kationischen Farbstoffen und einem Oxidations-Farbstoff von dem Entwicklungsverbindungstyp und Oxidationsmitteln, wie in EP 850 638, insbesondere auf Seite 2, Zeilen 3 bis 12 und Zeile 30 bis Seite 14 und Seite 28, Zeile 35 bis Seite 30, Zeile 20, bevorzugt auf Seite 30, Zeile 25 bis Seite 32, Zeile 30, beschrieben, oder

gebrauchsfertige färbende Zusammensetzungen und Mehrkammer-Färbevorrichtung zum Färben von Keratinfasern, umfassend Kombinationen von einem improvisierten Gemisch von einer Zusammensetzung (A), enthaltend einen oder mehrere Oxidations-Farbstoffvorstufen und gegebenenfalls einen oder mehrere Kuppler, und von einer Zusammensetzung (B) in Pulverform, enthaltend einen oder mehrere Direkt-Farbstoffe, vorzugsweise kationisch, gegebenenfalls dispergiert, in einem organischen Pulverförmigen Exzipienten und/oder einem Mineralpulverförmigen Exzipienten, und eine Zusammensetzung (C), enthaltend ein oder mehrere Oxidationsmittel, wie in US 6 190 421, insbesondere in Spalte 2, Zeile 20 bis Zeile 31 in Spalte 7, Zeile 15 bis Spalte 8, Zeile 43 und vorzugsweise in Spalte 8, Zeile 55 bis Spalte 9, Zeile 56, beschrieben, und vorzugsweise mit Direkt-Farbstoffen, wie in Spalte 5, Zeile 30 bis Spalte 7, Zeile 14, beschrieben, oder

eine gebrauchsfertige Zusammensetzung, umfassend mindestens eine Oxidationsbase, mindestens einen kationischen Direkt-Farbstoff und mindestens ein Enzym vom Zwei-Elektronen-Oxidoreduktase-Typ in Gegenwart von mindestens einem Donor für das Enzym, wie in US 6 228 129, insbesondere in Spalte 2, Zeile 16 bis Spalte 25, Zeile 55, beschrieben, und einer Mehrkammer-Färbevorrichtung, wie in Spalte 26, Zeilen 13 bis 24, insbesondere in Spalte 26, Zeile 26 bis Spalte 27, Zeile 9, beschrieben, oder

eine gebrauchsfertige Zusammensetzung, umfassend Zusammensetzungen von mindestens einem kationischen Direkt-Farbstoff und mindestens einem nitrierten Benzol-Farbstoff, wie in WO 99/20235, insbesondere auf Seite 1, Zeile 25 bis Seite 8, Zeile 5, und auf Seite 30, Zeile 17 bis Seite 34, Zeile 25, beschrieben, mit kationischen Direkt-Farbstoffen, wie auf Seite 8, Zeile 12 bis Seite 25, Zeile 6, beschrieben, und einer Mehrkammer-Färbevorrichtung, wie auf Seite 35, Zeilen 21 bis 27, insbesondere auf Seite 36, Zeile 1 bis Seite 37, beschrieben, oder

eine gebrauchsfertige Zusammensetzung oder eine Mehrkammer-Färbevorrichtung, umfassend Zusammensetzungen von mindestens einem kationischen Direkt-Farbstoff und mindestens einem autooxidierbaren Oxidations-Farbstoff, insbesondere Benzol-, Indol- und Indolinderivate, wie in WO 99/20234, insbesondere Seite 26, Zeile 5 bis Seite 32, Zeile 18, beschrieben oder

oxidationsfärbende Farbstoffe von mindestens einem Direkt-Farbstoff und mindestens einem meta-Aminophenol-Derivat und mindestens einer Entwicklerverbindung und einem Oxidationsmittel, wie in EP 850 636, insbesondere auf Seite 18, Zeile 1 bis Seite 22, Zeile 11, beschrieben oder

oxidationsfärbende Zusammensetzungen von mindestens einem Direkt-Farbstoff und mindestens einer Entwicklerverbindung, ausgewählt aus der Gruppe von para-Phenylendiaminderivaten und Bisphenylalkylendiamin und mindestens einer Kupplerverbindung, ausgewählt aus der Gruppe von meta-Diphenolen und einem Oxidationsmittel, wie in EP-A-850 637, insbesondere auf Seite 19, Zeile 24 bis Seite 22, Zeile 57, beschrieben, kationischer Farbstoff und zum Beispiel ein Pyrazolo-(1,5-a)-pyrimidinderivat, wie in EP 998 908, insbesondere auf Seite 47, Zeile 25 bis Seite 50, Zeile 29, beschrieben, oder

oxidative Farbstoffvorstufen (ungesättigte Aldehyd- und Kupplerverbindungen), wie in der deutschen Patentanmeldung 19717224, insbesondere auf Seite 3, Zeile 36 bis Seite 9, Zeile 64, beschrieben.

[0156] Kationische Farbstoffe, insbesondere Verbindung der Formel (1), (2) oder (3), können in den erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen vorzugsweise in einer Menge von 0,001 % bis 5 %, insbesondere von 0,01 % bis 1 %, bezogen auf die gesamte färbende Zusammensetzung, vorliegen.

- [0157]** Der pH-Wert der gebrauchsfertigen färbenden Zubereitungen ist gewöhnlich 2 bis 11, vorzugsweise 5 bis 10.
- [0158]** Die Bestandteile des wässrigen Trägers werden in den erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen in Mengen verwendet, die für den Zweck üblich sind, zum Beispiel Emulgatoren können in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% der gesamten färbenden Zusammensetzung verwendet werden.
- [0159]** Wenn Direkt-Farbstoffe, insbesondere eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3), zusammen mit Oxidations-Farbstoffen und/oder den Additionssalzen davon mit einer Säure verwendet werden, können sie getrennt oder zusammen gelagert werden.
- [0160]** Es ist bevorzugt, die Oxidations-Farbstoffe und Direkt-Farbstoffe zu lagern, die getrennt auf Reduktion nicht stabil sind.
- [0161]** Sie können in einer flüssig- zu pastenartigen Zubereitung (wässrig oder nicht wässrig) oder in Form eines trockenen Pulvers gelagert werden.
- [0162]** Wenn die Farbstoffe und Hilfsmittel zusammen in einer flüssigen Zubereitung gelagert werden, sollte die Zubereitung im Wesentlichen wasserfrei sein, um die Reaktion der Verbindungen zu vermindern.
- [0163]** Wenn sie getrennt gelagert werden, werden die reaktiven Komponenten nur sofort vor der Verwendung miteinander innig vermischt. Im Fall von Trockenlagerung wird gewöhnlich vor der Anwendung eine definierte Menge an heißem (von 50 bis 80°C) Wasser zugegeben und ein homogenes Gemisch hergestellt.
- [0164]** Ein bevorzugtes Verfahren zum Anwenden von Direkt-Farbstoffen, die Formulierungen auf Haar enthalten, ist durch Anwenden einer Mehrkammer-Färbvorrichtung oder „Kit“ oder jedem anderen Mehrkammer-Verpackungssystem, wie zum Beispiel in WO 97/20545 auf Seite 4, Zeile 19 bis Zeile 27 beschrieben.
- [0165]** Die erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen können mit einer geeigneten gebrauchsfertigen Zusammensetzung für den oxidierenden Farbstoff von Keratinfasern, insbesondere menschlichem Keratin, umfassend ein Oxidationsmittel, mindestens einen Direkt-Farbstoff, insbesondere eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3), und mindestens eine Oxidations-Farbstoffvorstufe, wie in US 6 190 421, in Spalte 1, Zeile 65 bis Spalte 3, Zeile 65, insbesondere in Spalte 10, Zeile 62 bis Spalte 12, Zeile 65, beschrieben, kombiniert werden. Vorzugsweise wird eine solche gebrauchsfertige Zusammensetzung gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform durch ein Verfahren, das einen vorangehenden Schritt umfasst, der getrenntes Lagern einerseits einer Zusammensetzung (A), umfassend in einem Medium, das zum Färben geeignet ist, mindestens eine Entwicklerverbindung, insbesondere ausgewählt aus para-Phenylendiaminen und Bis(phenyl)alkylendiaminen und den Säureadditionssalzen davon, mindestens einen Kuppler, insbesondere ausgewählt aus meta-Phenylendiaminen und den Säureadditionssalzen davon, und mindestens einen kationischen Direkt-Farbstoff, insbesondere eine Verbindung der Formel (I), andererseits einer Zusammensetzung (B), enthaltend in einem Medium, das zum Färben geeignet ist, mindestens ein Oxidationsmittel und Vermischen derselben miteinander während der Verwendungszeit vor dem Auftragen dieses Gemisches auf Keratinfasern, einbezieht, hergestellt.
- [0166]** Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform für die Herstellung der gebrauchsfertigen Farbstoffzusammensetzung schließt das Verfahren einen vorangehenden Schritt, der getrenntes Lagern einerseits einer Zusammensetzung (A), umfassend in einem Medium, das zum Trocknen geeignet ist, mindestens eine Entwicklerverbindung, insbesondere ausgewählt aus para-Phenylendiaminen und Bis(phenyl)alkylendiaminen und den Säureadditionssalzen davon, mindestens eine Kupplerverbindung, insbesondere ausgewählt aus meta-Phenylendiaminen und Säureadditionssalzen davon, andererseits eine Zusammensetzung (A'), umfassend in einem Medium, das zum Trocknen geeignet ist, mindestens einen kationischen Direkt-Farbstoff, insbesondere Verbindung der Formel (1), und letztlich eine Zusammensetzung (B), enthaltend in einem Medium, das zum Färben geeignet ist, mindestens ein wie vorstehend definiertes Oxidationsmittel, und Vermischen derselben miteinander während der Anwendungszeit vor dem Auftragen dieses Gemisches auf Keratinfasern, ein.
- [0167]** Die Zusammensetzung (A'), die gemäß der zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet wird, kann gegebenenfalls in Pulverform vorliegen, wobei der/die kationische Direkt-Farbstoff(e) gemäß der Erfindung selbst (an sich) aufbauend sind, in diesem Fall werden alle von der Zusammensetzung (A') oder gegebenenfalls vorliegend in einem organischen und/oder anorganischen pulverförmigen Exzipienten

dispergiert.

[0168] Wenn er in der Zusammensetzung A' vorliegt, kann der organische Exzipient von synthetischem oder Pflanzenursprung sein und ist insbesondere aus vernetzten und nicht vernetzten synthetischen Polymeren, Polysacchariden, wie Zellulose und modifizierter oder unmodifizierter Stärke, sowie natürlichen Produkten, die dieselben enthalten, wie Sägemehl und Pflanzengummi (Guargummi, Carobgummi, Xanthangummi usw.), ausgewählt.

[0169] Wenn er in der Zusammensetzung (A') vorliegt, kann der anorganische Exzipient Metalloxide, wie Titanoxide, Aluminiumoxide, Kaolin, Talkum, Silikate, Glimmer und Siliziumdioxide, enthalten.

[0170] Ein sehr geeigneter Exzipient in den erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen ist Sägemehl.

[0171] Die gepulverte Zusammensetzung (A') kann auch Bindemittel oder Beschichtungsprodukte in einer Menge enthalten, die vorzugsweise ungefähr 3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (A'), nicht überschreitet.

[0172] Diese Bindemittel sind vorzugsweise aus Ölen und flüssigen Fettsubstanzen von anorganischem, synthetischem, tierischem oder pflanzlichem Ursprung ausgewählt.

[0173] Die Zusammensetzung (A') kann gegebenenfalls auch andere Hilfsmittel in Pulverform, insbesondere Tenside jeder Art, Haarkonditionierer, wie zum Beispiel kationische Polymere usw., enthalten.

[0174] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Mehrkammer-Färbvorrichtung oder „Kit“ oder jedes andere Mehrkammer-Verpackungssystem, wie zum Beispiel in US 6 228 129, insbesondere in Spalte 26, Zeilen 13 bis 24, insbesondere in Spalte 26, Zeile 26 bis Spalte 27, Zeile 9, beschrieben, oder eine erste Kammer, die die Zusammensetzung (A) wie vorstehend definiert enthält, eine wahlweise zweite Kammer, die Zusammensetzung (A') wie vorstehend definiert enthält, wenn sie vorliegt, und eine dritte Kammer, die die wie vorstehend definierte oxidierende Zusammensetzung (B) enthält. Diese Vorrichtungen können mit Mitteln ausgestattet sein, die es dem gewünschten Gemisch gestatten, auf das Haar aufgetragen zu werden, wie Vorrichtungen, beschrieben in dem französischen Patent FR-25 86 913, dessen Offenbarung speziell hierin durch diesen Hinweis aufgenommen ist.

[0175] Ein Oxidationsmittel, das zu den erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen gegeben werden kann, die die Verbindung enthält, umfasst ein Oxidationsmittel und eine Base.

[0176] Weiterhin umfasst die Zusammensetzung für dieses Oxidationsmittel, das die Zusammensetzung enthält, üblicherweise Hilfsmittel und Additive.

[0177] Die Formulierungen sind zum Beispiel eine Lösung, insbesondere eine verdickte wässrige oder wässrige alkoholische Lösung, eine Creme, Schaum, ein Gel, ein Pulver oder eine Emulsion. Im Allgemeinen wird einer Cremeformulierung, einer Gelformulierung oder einer Schaumformulierung und insbesondere einer Schaumformulierung Vorzug gegeben.

[0178] Jedoch, wenn Stabilitäts- oder Löslichkeitsprobleme erwachsen, kann es von Vorteil sein, eine Pulverformulierung, wie zum Beispiel in DE 19713698, Seite 2, Zeile 26 bis 54 und Seite 3, Zeile 51 bis Seite 4, Zeile 25, und Seite 4, Zeile 41 bis Seite 5, Zeile 59 beschrieben, zu verwenden.

[0179] Das Oxidationsmittel (berechnet als Wasserstoffperoxid) liegt in dieser Zusammensetzung in 0,5 bis 12 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der das Oxidationsmittel enthaltenden Zusammensetzung, vor. Der pH-Wert der das Oxidationsmittel enthaltenden Zusammensetzung ist gewöhnlich etwa 2 bis 7 und insbesondere etwa 3 bis 6.

[0180] Eine oxidationsmittelfreie Zusammensetzung, die zu den erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen gegeben werden kann, umfasst eine Entwicklere Verbindung und eine Kupplerverbindung und ein Reduktionsmittel oder eine Entwicklere Verbindung oder/und gegebenenfalls ein Reduktionsmittel oder eine Kupplerverbindung und ein Reduktionsmittel.

[0181] Weiterhin kann eine oxidationsmittelfreie Zusammensetzung zusätzlich einen Direkt-Farbstoff, wie zum Beispiel in der deutschen Patentanmeldung 19959479, Spalte 3, Zeile 12 bis Zeile 16 beschrieben, umfassen.

[0182] Zusätzlich umfasst die oxidationsmittelfreie Zusammensetzung gewöhnlich übliches Hilfsmittel und Additive. Bevorzugt sind jene, die in der deutschen Patentanmeldung in Spalte 3, Zeile 17 bis Zeile 41 beschrieben sind.

[0183] Der pH-Wert der oxidationsmittelfreien Zusammensetzung ist gewöhnlich etwa 3 bis 11 und insbesondere etwa 5 bis 10 und besonders bevorzugt etwa 9 bis 10.

[0184] Zum Einstellen des pH-Werts sind organische oder anorganische Säuren, wie zum Beispiel in der deutschen Patentanmeldung 19959479, Spalte 3, Zeile 46 bis Zeile 53 beschrieben, geeignet.

[0185] Die erfindungsgemäßen färbenden Zusammensetzungen können auch mit Haarfärbezusammensetzungen, die einen sauren Farbstoff umfassen, kombiniert werden. Haarfärbezusammensetzungen, die einen sauren Farbstoff umfassen, sind bekannt. Zum Beispiel werden sie in „Dermatology“, herausgegeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Band 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7, Seiten 248-250, insbesondere Seite 253 und 254, beschrieben.

[0186] Die einen sauren Farbstoff umfassenden Haarfärbezusammensetzungen haben einen pH-Wert von 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 5, bevorzugter 2,5 bis 4,0. Wenn der pH-Wert zu niedrig ist, kann die erhaltene Zusammensetzung das Haar, die Kopfhaut und Handhaut aufgrund der sauren Komponente in einigen Fällen aufrauen. Wenn der pH-Wert zu hoch ist, wird der Eindring-beschleunigende Effekt des sauren Farbstoffs gesenkt.

[0187] Eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der vorliegenden Erfindung kann auch leicht in Kombination mit anderen Farbstoffen und/oder Hilfsmitteln, die zum Färben des Haares verwendet werden, angewendet werden, zum Beispiel

- saurer Farbstoff und ein Alkylencarbonat, wie in US-Patent 6 248 314, insbesondere in Beispielen 1 und 2, beschrieben, oder
- saure Haarfärbezusammensetzungen umfassen verschiedene Arten von organischen Lösungsmitteln, die durch Benzylalkohol als ein Eindringlösungsmittel wiedergegeben sind, haben gute Eindringbarkeit für Haar, wie in der japanischen Patentanmeldung, Offenlegungsnummern 210023/1986 und 101841/1995, beschrieben, oder
- saure Haarfärbezusammensetzungen mit einem in Wasser löslichen Polymer oder dergleichen, um das Heruntertropfen der Haarfärbezusammensetzung zu verhindern, wie zum Beispiel in der japanischen Patentanmeldung, Offenlegungsnummern 87450/1998, 255540/1997 und 245348/1996, beschrieben, oder
- saure Haarfärbezusammensetzungen mit einem in Wasser löslichen Polymer von aromatischen Alkoholen, Niederalkylencarbonaten oder dergleichen, wie in der japanischen Patentanmeldung, Offenlegungsnummer 53970/1998, und japanischen Patentanmeldung Nr. 23911/1973 beschrieben.

[0188] Bevorzugte Keratinfasern sind menschliches Haar.

[0189] Die Farbstoffe oder Farbstoffvorstufen sind für Abdeckfarben des Haars geeignet, das heißt beim Färben des Haars bei einer ersten Gelegenheit und auch für das anschließende erneute Färben oder Färbung von Locken oder Teilen des Haars.

[0190] Die Farbstoffe oder Farbstoffvorstufen werden auf das Haar zum Beispiel durch Massage mit der Hand, einem Kamm, einer Bürste oder einer Flasche oder einer Flasche, die mit einem Kamm oder einer Bürste kombiniert wird, aufgetragen.

[0191] Im Allgemeinen werden der Farbstoff oder die Farbstoffvorstufen auf das Haar mit einer Formulierung mit anderen Komponenten, wie Hilfsstoffen oder zusätzlichen Farbstoffen oder Farbstoffvorstufen, aufgetragen.

[0192] Nach der Auftragung der färbenden Zusammensetzung wird das gefärbte Haar in üblicher Weise gespült. Üblicherweise wird das Spülen mit Wasser durchgeführt.

[0193] In einer geeigneten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren zum Färben von menschl-

chem Haar wird die Trocknungszusammensetzung nicht ausgespült, jedoch mit einem kommerziell erhältlichen Haarshampoo abgewaschen.

[0194] Im Allgemeinen wird das getrocknete Haar nach Spülen und/oder Waschen getrocknet.

[0195] In üblicher Weise wird das Trocknen mit heißer Luft mithilfe eines Trockners oder dergleichen ausgeführt, da Farbwanderung auf Tücher und dergleichen spärlich verursacht wird.

[0196] Ein sehr geeignetes Verfahren zum Färben von Keratinfasern umfasst das In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern unter alkalischen Bedingungen mit mindestens einer verkappten diazotierten Verbindung und einer Kupplerverbindung mit der Maßgabe, dass der pH-Wert in dem Bereich von 2 bis 6 in mindestens einem Verfahrensschritt eingestellt wird.

[0197] Das Einstellen des pH-Werts wird durch übliche Mittel durch Zusetzen einer Säure, wie zum Beispiel in EP 962 218, insbesondere auf Seite 3, Zeilen 12 bis 16, beschrieben, ausgeführt.

[0198] Säuren sind zum Beispiel Weinsäure oder Citronensäure, ein Citronensäuregel, eine geeignete Pufferlösung mit gegebenenfalls einem sauren Farbstoff.

[0199] Bevorzugte technische Formen für Säuren sind eine Lösung, ein Gel, eine Creme, Schaum, ein Konditionierungsmittel, eine Emulsion, ein Shampoo und bevorzugter ein Shampoo oder ein Konditionierer.

[0200] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck „alkalischer Zustand“ alle Verfahrensschritte ohne jene, worin saure Bedingungen explizit beschrieben werden.

[0201] In den Verfahren zum Färben gemäß der Erfindung hängt die Frage, ob das Färben in Gegenwart von einem weiteren Farbstoff ausgeführt werden soll oder nicht, von der zu erhaltenden Farbschattierung ab.

[0202] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "ein weiterer Farbstoff" vorzugsweise einen Oxidations-Farbstoff, eine diazotierte Verbindung, eine verkappte diazotierte Verbindung und/oder Kupplerverbindung oder saurer Farbstoff, insbesondere ausgewählt aus einem kationischen, anionischen oder ungeladenen Direkt-Farbstoff, insbesondere einem kationischen Farbstoff, ausgewählt aus der Gruppe von kationischen Farbstoffen, wie in WO 95/01772, insbesondere auf Seite 2, Zeile 7 bis Seite 4, Zeile 1 und bevorzugt auf Seite 4, Zeile 35 bis Seite 8, Zeile 21 mit gegebenen Bevorzugungen, beschrieben und wie in WO 01/66646, insbesondere Seite 1, Zeile 18 bis Seite 3, Zeile 16 beschrieben, oder ein Gemisch von mindestens zwei kationischen Farbstoffen, wie in WO 95/01772, insbesondere auf Seite 8, Zeile 34 bis Seite 10, Zeile 22, beschrieben.

[0203] Die erfindungsgemäßen Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichem Haar, umfassen In-Kontakt-Bringen der Keratinfaser mit mindestens einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3), und dann Belassen der Fasern und dann Spülen der Fasern.

[0204] Das Verfahren zum Färben wird zum Beispiel in WO 01/66646 auf Seite 15, Zeile 32 bis Seite 16, Zeile 2 beschrieben.

[0205] Gewöhnlich werden die färbenden Zusammensetzungen gewöhnlich auf das Haar in einer Menge von 50 bis 100 g aufgetragen.

[0206] Die Zusammensetzung wird auf dem Haar bei 15 bis 45°C für 5 bis 30 Minuten und insbesondere für 10 bis 20 Minuten bei 20 bis 30°C belassen.

[0207] Weiterhin bevorzugt umfasst ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit mindestens einem Direkt-Farbstoff, einer Base und einem Oxidationsmittel.

[0208] Zusammensetzungen, umfassend mindestens einen Direkt-Farbstoff, insbesondere Verbindung der Formel (1), (2) oder (3), und ein Oxidationsmittel, werden zum Beispiel in WO 97/20545 auf Seite 3, Zeile 24 bis Seite 11, Zeile 4 und insbesondere auf Seite 4, Zeile 9 bis 17 beschrieben.

[0209] Die Zusammensetzung, umfassend mindestens einen Direkt-Farbstoff, insbesondere mindestens eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3), eine Base und ein Oxidationsmittel, wird durch Vermischen von mindestens einem Direkt-Farbstoff und einer Base und dann kurz vor dem Trocknen des Haars Zusetzen eines Oxidationsmittels hergestellt.

[0210] Alternativ kann das Oxidationsmittel gleichzeitig mit einer Verbindung, umfassend mindestens einen Farbstoff, wie eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3), und eine Base, aufgetragen werden.

[0211] Vorzugsweise umfasst das Verfahren zum Färben von Keratinfasern mindestens einen Direkt-Farbstoff unter Verwendung von Mehrkammer-Färbevorrichtung oder "Kits", wie zum Beispiel in WO 97/20545, insbesondere auf Seite 4, Zeile 19 bis Zeile 27, beschrieben.

[0212] Geeignete Verfahren zum nicht aufhellenden Färben, worin eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der Erfindung in Kombination mit einem oxidativen Mittel verwendet werden kann, werden zum Beispiel in WO 97/20545 auf Seite 11 bis Seite 13 beschrieben.

[0213] Weiterhin bevorzugt sind Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere Verbindung der Formel (1), (2) oder (3), mit weiteren kationischen Farbstoffen gemäß den Verfahren, wie beschrieben in WO 95/01772, insbesondere auf Seite 10, Zeile 24 bis Seite 11, Zeile 16 und insbesondere auf Seite 11, Zeile 29 bis Seite 28, oder in WO 01/66646, insbesondere auf Seite 1, Zeile 18 bis Seite 3, Zeile 16 und bevorzugt auf Seite 16, Zeile 20 bis Seite 22, oder in EP 970 685, insbesondere auf Seite 50, Zeilen 15 bis 43 und bevorzugt von Seite 50, Zeile 46 bis Seite 51, Zeile 40, oder in DE-A-19713698, insbesondere Seite 5, Zeilen 26 bis 60, oder ein Verfahren zum Färben mit Direkt-Farbstoffen und Oxidationsmittel wird in WO 97/20545, insbesondere auf Seite 10, Zeile 10 bis Seite 11, Zeile 55 und vorzugsweise auf Seite 11, Zeile 6 bis Seite 13, Zeile 19, beschrieben.

[0214] Weiterhin bevorzugte Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3), mit anderen Farbstoffen, die mit einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der vorliegenden Erfindung kombiniert werden können, sind:
Gemische von mindestens zwei kationischen Farbstoffen, wie in WO 95/01772, insbesondere auf Seite 11, Zeilen 1 bis 15, beschrieben, oder
Kombinationen von Pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidinen mit mindestens einem kationischen Farbstoff, wie in EP 998 908, insbesondere auf Seite 50, Zeilen 15 bis 28, beschrieben, oder
Kombinationen von kationischen Farbstoffen, wie in FR-27 88 432, insbesondere auf Seite 49, Zeile 28 bis Seite 52 und bevorzugt auf Seite 50, Zeilen 16 bis 28, beschrieben, oder
Kombinationen von Direkt-Farbstoffen und/oder einem Oxidations-Farbstoff und Oxidationsmitteln in Form von Dauerwellenfestigungslösungen, insbesondere mit Direkt-Farbstoffen, wie in DE-A-19713698, insbesondere auf Seite 2, Zeilen 12 bis 23, insbesondere auf Seite 4, Zeile 65 bis Seite 5, Zeile 59, beschrieben, oder
Kombinationen von kationischen Farbstoffen und einem Oxidations-Farbstoff vom Entwicklereverbindungstyp und Oxidationsmitteln, wie in EP 850 638, insbesondere auf Seite 29, Zeile 42 bis Seite 30, Zeile 20 und bevorzugt auf Seite 30, Zeile 25 bis Seite 32, Zeile 30, beschrieben, oder
Kombinationen von einem improvisierten Gemisch von einer Zusammensetzung (A), enthaltend einen oder mehrere Oxidations-Farbstoffvorstufen und gegebenenfalls einen oder mehrere Kuppler, und von einer Zusammensetzung (B) in Pulverform, enthaltend einen oder mehrere Direkt-Farbstoffe, vorzugsweise kationisch, gegebenenfalls dispergiert in einem organischen Pulver-förmigen Exzipienten und/oder einem Mineralpulver-förmigen Exzipienten, und einer Zusammensetzung (C), enthaltend ein oder mehrere Oxidationsmittel, wie in US 6 190 421, insbesondere in Spalte 8, Zeilen 43 bis 52 und vorzugsweise in Spalte 8, Zeile 55 bis Spalte 9, Zeile 55, beschrieben, oder
eine gebrauchsfertige Zusammensetzung, umfassend mindestens eine Oxidationsbase, mindestens einen kationischen Direkt-Farbstoff und mindestens ein Enzym vom Zwei-Elektronen-Oxidoreduktase-Typ in Gegenwart von mindestens einem Donor für das Enzym, wie in US 6 228 129, insbesondere in Spalte 25, Zeile 56 bis Spalte 27, Zeile 9, beschrieben, oder
eine gebrauchsfertige Zusammensetzung oder Mehrkammer-Färbevorrichtung, umfassend Zusammensetzungen von mindestens einem kationischen Direkt-Farbstoff und mindestens einem nitrierten Benzol-Farbstoff, wie in WO 99/20235 auf Seite 34, Zeile 27 bis Seite 37 beschrieben, oder
eine gebrauchsfertige Zusammensetzung oder Mehrkammer-Färbevorrichtung, umfassend Zusammensetzungen von mindestens einem kationischen Direkt-Farbstoff und mindestens einem autooxidierbaren Oxidati-

ons-Farbstoff, insbesondere Benzol-, Indol- und Indolinderivate, wie in WO 99/20234, insbesondere auf Seite 32, Zeile 20 bis Seite 35, beschrieben, oxidationsfärbende Zusammensetzungen von mindestens einem Direkt-Farbstoff und mindestens einem meta-Aminophenol-Derivat und mindestens einer Entwicklerverbindung und einem Oxidationsmittel, wie in EP 850 636, insbesondere auf Seite 18, Zeile 1 bis Seite 22, Zeile 11, beschrieben, oder

oxidationsfärbende Zusammensetzungen von mindestens einem Direkt-Farbstoff und mindestens einer Entwicklerverbindung, ausgewählt aus der Gruppe von para-Phenylendiaminderivaten und Bisphenylalkylendiamin und mindestens einer Kupplerverbindung, ausgewählt aus der Gruppe von meta-Diphenolen und einem Oxidationsmittel, wie in EP-A-850 637, insbesondere auf Seite 19, Zeile 24 bis Seite 22, Zeile 57, beschrieben, kationischer Farbstoff und zum Beispiel ein Pyrazolo-(1,5-a)-pyrimidinderivat, wie in EP 998 908, insbesondere auf Seite 47, Zeile 25 bis Seite 50, Zeile 29, beschrieben, oder

Arianor und/oder oxidative Farbstoffe, wie in FR-27 88 432, insbesondere auf Seite 2, Zeile 16 bis Seite 3, Zeile 16 und Seite 5, Zeile 19 bis Seite 14, Zeile 8, beschrieben, und Kombinationen mit kationischen Farbstoffen, wie auf Seite 14, Zeile 23 und folgende beschrieben, oder

oxidative Farbstoffvorstufen (ungesättigte Aldehyd- und Kupplerverbindungen), wie in der deutschen Patentanmeldung 19717224, insbesondere auf Seite 3, Zeile 36 bis Seite 9, Zeile 64, beschrieben.

[0215] Die Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichem Haar, mit einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der vorliegenden Erfindung können mit anderen Direkt-Farbstoffen und oxidativen Farbstoffen kombiniert werden.

[0216] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform umfasst das Verfahren zum Färben von Keratinfasern mit Direkt-Farbstoffen und oxidativen Farbstoffen, insbesondere menschlichem Haar

a) In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit einem Oxidationsmittel, gegebenenfalls enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3),

b) dann In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit einer oxidationsmittelfreien Zusammensetzung, gegebenenfalls enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3),

oder

a) In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit einer oxidationsmittelfreien Zusammensetzung, gegebenenfalls enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3),

b) dann In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit einem Oxidationsmittel, gegebenenfalls enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3), mit der Maßgabe, dass mindestens in einem der Verfahrensschritte a) oder b) eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) vorliegt.

[0217] Das Verfahren zum Färben mit einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der vorliegenden Erfindung kann mit einem Verfahren zum Färben von Keratinfasern mit Direkt-Farbstoffen und oxidativen Farbstoffen kombiniert werden, welches In-Kontakt-Bringen der Fasern mit mindestens einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3),

dann In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit einer oxidationsmittelfreien Zusammensetzung umfasst.

[0218] Ein solches Verfahren wird zum Beispiel in DE 19941450, insbesondere auf Seite 5, Zeilen 50 bis 58 und auf Seite 8, Zeile 31 bis 46, beschrieben.

[0219] Das Oxidationsmittel wird gewöhnlich in Form einer Oxidationsmittel enthaltenden Zusammensetzung aufgetragen. Die oxidationsmittelfreie Zusammensetzung enthält mindestens eine Kupplerverbindung, mindestens eine Entwicklerverbindung, eine Base und ein Reduktionsmittel.

[0220] Üblicherweise wird die Oxidationsmittel enthaltende Zusammensetzung gleichmäßig in einer ausreichenden Menge bezüglich der Haarmenge, gewöhnlich 30 bis 200 g, aufgetragen.

[0221] Im Allgemeinen wird die Oxidationsmittel enthaltende Zusammensetzung auf der Faser bei 15 bis 45°C für 0 bis 15 Minuten und insbesondere 0 bis 5 Minuten belassen.

[0222] Dann wird die oxidationsmittelfreie Zusammensetzung auf das Haar aufgetragen.

[0223] Im Allgemeinen wird der Direkt-Farbstoff und oxidationsmittelfreie Zusammensetzung auf der Faser bei 15 bis 50°C für 5 bis 45 Minuten und insbesondere für 10 bis 25 Minuten belassen. Der Kuppler und Entwicklerverbindungen der oxidationsmittelfreien Zusammensetzung können gleichzeitig oder in Folge aufgetragen werden. Bevorzugt ist eine gleichzeitige Auftragung.

[0224] Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens ist es, das Haar mit Shampoo und/oder einer schwachen Säure, wie Citronensäure oder Weinsäure, zu waschen. Die Direkt-Farbstoffe, die gegen Reduktion stabil sind, können mit den oxidationsmittelfreien Zusammensetzungen gelagert werden und sind als Zusammensetzung auftragbar.

[0225] Es ist auch von Vorteil, Zusammensetzungen von Direkt-Farbstoffen herzustellen, die nicht gegen Reduktion stabil sind, mit oxidationsmittelfreien Zusammensetzungen unmittelbar vor dem Färbeverfahren.

[0226] Weiterhin kann ein Direkt-Farbstoff und eine oxidationsmittelfreie Zusammensetzung gleichzeitig oder in Folge aufgetragen werden.

[0227] Ein weiteres Verfahren für die Färbung von Keratinfasern mit Direkt-Farbstoffen und Oxidations-Farbstoffen, die in Kombination mit einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der Erfindung verwendet werden können, umfasst

Vermischen von mindestens einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) und gegebenenfalls mindestens einer Kupplerverbindung und mindestens einer Entwicklerverbindung und einem Oxidationsmittel, das gegebenenfalls mindestens einen weiteren Direkt-Farbstoff enthält, und dann In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit dem wie in Schritt a) hergestellten Gemisch.

[0228] Ein weiteres geeignetes Verfahren für die Färbung von Keratinfaser mit Direkt-Farbstoffen und Oxidations-Farbstoffen, das in Kombination mit einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der Erfindung verwendet werden kann, umfasst

Vermischen von mindestens einer autooxidierbaren Verbindung und mindestens einer Entwicklerverbindung und mindestens einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) und dann In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit dem in Schritt a) hergestellten Gemisch.

[0229] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren, worin ein Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) oder kationischer Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3), hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren oder eine Zusammensetzung gemäß der Erfindung und

in Folge in jeder gewünschten Reihenfolge oder gleichzeitig eine verkappte Diazoniumverbindung und

eine in Wasser lösliche Kupplungskomponente

auf das zu färbende Material unter Bedingungen aufgetragen werden, worin das Kuppeln nicht anfänglich stattfindet und dann die verkappte Diazoniumverbindung, die auf dem Material abgeschieden wird, veranlasst wird, mit der Kupplungskomponente zu reagieren.

[0230] Der erste Schritt von dem erfindungsgemäßen Färbeverfahren umfasst Auftragen auf das zu färbende Material in Folge in jeder Reihenfolge oder gleichzeitig einer verkappten Diazoniumverbindung und einer in Wasser löslichen Kupplungskomponente und gegebenenfalls eines kationischen Direkt-Farbstoffs, wobei das Auftragen unter derartigen Bedingungen ausgeführt wird, dass das Kuppeln nicht anfänglich stattfindet. Dies wird beispielsweise durch Eintauchen des Materials in eine Lösung, umfassend die verkappte Diazoniumverbindung oder das Kupplungsmittel und gegebenenfalls einen kationischen Direkt-Farbstoff, und dann, falls erwünscht, nach Spülen und sofortigem Trocknen Eintauchen des Materials in eine Lösung der zweiten Komponente bewirkt. Jedoch, vorzugsweise liegen die verkappte Diazoniumverbindung und die Kupplungskomponente und gegebenenfalls ein kationischer Direkt-Farbstoff gemeinsam in einer Lösung vor. Solche Lösungen können auch auf das Material durch Sprühen oder ähnliche Maßnahmen aufgetragen werden, wobei man Vorsicht walten lassen muss, dass die Eindringung hinreichend ist, sofern es erwünscht ist, nur die oberen Schichten zu färben. In dem ersten Schritt sollten die Diazoniumverbindung und die Kupplungskomponente nicht miteinander reagieren, und das wird vorzugsweise durch Halten eines pH-Wert von 8 bis 12, vorzugsweise von 9 bis 11, erreicht.

[0231] In dem zweiten Schritt werden die Diazoniumverbindung und die Kupplungskomponente dann veranlasst, zu reagieren, vorzugsweise durch Senken des pH-Werts auf einen Wert von 5 bis 2, insbesondere von 3 bis 4. Der pH-Wert wird in üblicher Weise durch Zusatz einer Säure oder einer geeigneten Pufferlösung, insbesondere Citronensäure oder Citronensäuregel, gesenkt. Falls erwünscht, kann der kationische Direkt-Farbstoff in dem zweiten Schritt verwendet werden. In jedem Fall ist es notwendig, dass ein kationischer Direkt-Farbstoff in einem der Schritte 1 und 2 in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird. Das gefärbte Material wird dann in üblicher Weise, zum Beispiel durch Spülen mit Wasser und anschließendem Trocknen, endbehandelt.

[0232] Weiterhin ist in der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichem Haar, mit verkappten diazotierten Verbindungen besonders bevorzugt, das In-Kontakt-Bringen der Fasern unter alkalischen Bedingungen mit mindestens einer verkappten diazotierten Verbindung und einer Kupplerverbindung und gegebenenfalls einem Oxidationsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines weiteren Farbstoffs und gegebenenfalls mit mindestens einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3), dann Einstellen des pH-Werts in dem Bereich von 6 bis 2 durch Behandlung mit Säure, gegebenenfalls in Gegenwart mit einem weiteren Farbstoff, insbesondere mit, und gegebenenfalls mit einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) umfasst, mit der Maßgabe, dass in mindestens einem Schritt d) oder e) mindestens eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) vorliegt.

[0233] Die verkappte diazotierte Verbindung und Kupplerverbindung und gegebenenfalls das Oxidationsmittel können in jeder gewünschten aufeinander folgenden Reihenfolge oder gleichzeitig aufgetragen werden. Jedoch vorzugsweise werden die verkappte diazotierte Verbindung und die Kupplerverbindung gleichzeitig in einer einzigen Zusammensetzung aufgetragen.

[0234] In üblicher Weise wird die färbende Zusammensetzung auf das Haar in einer Menge von 50 bis 100 g aufgetragen.

[0235] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck „alkalische Bedingungen“, dass ein pH-Wert im Bereich von 8 bis 10, vorzugsweise 9 bis 10, insbesondere 9,5 bis 10, liegt.

[0236] Unter Zusetzen von Basen, zum Beispiel Natriumcarbonat, Ammoniak oder Natriumhydroxid, zu dem Haar oder zu den Farbstoffvorstufen der verkappten diazotierten Verbindung und/oder der in Wasser löslichen Kupplungskomponente oder zu färbenden Zusammensetzungen, die die Farbstoffvorstufen umfassen, erreicht man üblicherweise die alkalischen Bedingungen.

[0237] In der zweiten Stufe werden dann die diazotierte Verbindung und die Kupplerverbindung veranlasst, vorzugsweise durch Absenken des pH-Werts durch Zusetzen einer Säure auf einen Wert von 6 bis 2, insbesondere von 3 bis 4, zu reagieren.

[0238] Säuren sind zum Beispiel Weinsäure oder Citronensäure und Citronensäuregel, eine geeignete Pufferlösung mit gegebenenfalls einem sauren Farbstoff.

[0239] Bevorzugte technische Formen von Säuren sind eine Lösung, ein Gel, eine Creme, Schaum, ein Konditionierer, eine Emulsion, ein Shampoo und bevorzugter ein Shampoo oder ein Konditionierer.

[0240] Das Verhältnis der Menge an alkalischer färbender Zusammensetzung, die in der ersten Stufe aufgetragen wird, zu jener der in der zweiten Stufe aufgetragenen sauren färbenden Zusammensetzung ist vorzugsweise etwa 1:3 bis 3:1, insbesondere etwa 1:1.

[0241] Diese ersten alkalischen und dann sauren färbenden Zusammensetzungen werden jeweils auf der Faser bei 15 bis 45°C für 5 bis 60 Minuten und insbesondere für 5 bis 45 Minuten bei 20 bis 30°C belassen.

[0242] Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens zum Färben von Keratinfasern mit verkappten diazotierten Verbindungen und einer Kupplerverbindung umfasst In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit mehr als einer verkappten diazotierten Verbindung und/oder mehr als einer Kupplerverbindung.

[0243] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren für die Färbung von Keratinfaser mit verkappten diazotierten Verbindungen und mindestens einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3), umfassend Vermischen unter alkalischen Bedingungen mindestens einer mit verkappter diazotierter Verbindung und mindestens einer Kupplerverbindung und gegebenenfalls mit mindestens einer Verbindung der (I), und gegebenenfalls mindestens einer Entwicklerverbindung und einem Oxidationsmittel und gegebenenfalls mit mindestens einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) und dann In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit dem wie in Schritt a) hergestellten Gemisch und dann Einstellen des pH-Werts in dem Bereich von 6 bis 2 durch Behandlung mit Säure, gegebenenfalls in Gegenwart eines weiteren Farbstoffs, mit der Maßgabe, dass mindestens in einem von dem Verfahren eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) vorliegt.

[0244] Bevorzugter ist ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern mit mindestens einer verkappten diazo-

tierten Verbindung, das Vermischen unter alkalischen Bedingungen mindestens einer verkappten diazotierten Verbindung und mindestens einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3), einer Base und einem Oxidationsmittel und

dann In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit dem wie in Schritt a) hergestellten Gemisch, dann Einstellen des pH-Werts in dem Bereich von 6 bis 2 durch Behandlung mit Säure, gegebenenfalls in Gegenwart von einem weiteren Farbstoff, umfasst.

[0245] Weiterhin bevorzugt ist ein Verfahren für die Färbung von Keratinfasern mit verkappten diazotierten Verbindungen, umfassend

Vermischen unter alkalischen Bedingungen mindestens einer mit verkappter diazotierter Verbindung und mindestens einer Kupplerverbindung und gegebenenfalls mindestens einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) und gegebenenfalls mindestens einer Entwicklerverbindung und gegebenenfalls mindestens einer autooxidierbaren Verbindung und

dann In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit dem in Schritt a) hergestellten Gemisch,

dann Einstellen des pH-Werts in dem Bereich von 6 bis 2 durch Behandlung mit Säure und gegebenenfalls mit mindestens einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) und gegebenenfalls in Gegenwart eines weiteren Farbstoffs mit der Maßgabe, dass mindestens in einem von den Verfahren eine Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) vorliegt.

[0246] Ein weiteres bevorzugtes Verfahren für das Zwei-Schritt-Direktfärben von Keratinfasern, das in Kombination mit einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der Erfindung verwendet werden kann, ist charakterisiert durch,

In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit einem Oxidationsmittel und einer Oxidationsmittel enthaltenden Zusammensetzung,

dann In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit mindestens einer verkappten diazotierten Verbindung und mindestens einer Kupplerverbindung und einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) und gegebenenfalls einer oxidationsmittelfreien Zusammensetzung,

dann Einstellen des pH-Werts in dem Bereich von 6 bis 2 durch Behandlung mit Säure, gegebenenfalls in Gegenwart eines weiteren Farbstoffs,

oder

In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit mindestens einer verkappten diazotierten Verbindung und einer Kupplerverbindung und einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) und gegebenenfalls einer oxidationsmittelfreien Zusammensetzung,

dann In-Kontakt-Bringen der Keratinfasern mit einem Oxidationsmittel oder einer Oxidationsmittel enthaltenden Zusammensetzung,

dann Einstellen des pH-Werts in dem Bereich von 5 bis 2 durch Behandlung mit Säure, gegebenenfalls in Gegenwart von einem weiteren Farbstoff.

[0247] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren für die Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichem Haar, mit sauren Farbstoffen, das in Kombination mit einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3) gemäß der Erfindung verwendet werden kann.

[0248] Das Verfahren umfasst

In-Kontakt-Bringen der Keratinfaser mit einem sauren Farbstoff und mindestens einer Verbindung der Formel (1), (2) oder (3).

[0249] Üblicherweise wird die färbende Zusammensetzung, die einen sauren Farbstoff umfasst, auf das Haar in einer Menge von 50 bis 100 g aufgetragen. Dies wird in einer Zusammensetzung auf der Faser bei 15 bis 45°C für 1 bis 30 Minuten und insbesondere für 0 bis 15 Minuten bei 20 bis 30°C belassen.

[0250] Vorzugsweise wird das Haar gespült und dann mit Shampoo gewaschen und bevorzugter nicht gespült, jedoch mit Shampoo gewaschen.

[0251] Das hierin verwendete Shampoo schließt ein Shampoo, umfassend 5 bis 20 % von einem gewöhnlichen anionischen Tensid, wie Alkylsulfat oder Polyoxyethylenalkylsulfat, ein.

[0252] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Färben von Keratin enthaltenden Fasern mit den kationischen Reaktiv-Farbstoffen, das Behandeln der Fasern mit den kationischen Reaktiv-Farbstoffen, die am Beginn definiert wurden, oder mit den erfindungsgemäßen Farbstoffzusammensetzungen umfasst.

[0253] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Färben von Keratin enthaltenden Fasern umfasst das Behandeln der Fasern mit einer färbenden Lösung, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, umfassend eine tönungswirksame Menge eines kationischen Reaktiv-Farbstoffs der Formel (1), (2) oder (3).

[0254] Die kationischen Reaktiv-Farbstoffe, die am Beginn definiert wurden, liegen in den erfindungsgemäßen Farbstoffzusammensetzungen, vorzugsweise in einer tönungswirksamen Menge von 0,001 % bis 5 %, insbesondere von 0,01 % bis 1 %, bezogen auf den gesamten Farbstoff vor.

[0255] Die Keratin enthaltenden Fasern werden gewöhnlich mit der färbenden Lösung für etwa 30 Minuten bei 20 bis 25°C behandelt.

[0256] Eine weitere bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform betrifft ein Verfahren zum Färben von Haar, das Behandeln des Haars mit

- a) einer sauren oder alkalischen Dauerwellenlösung und
- b) dann mit einer färbenden Lösung, hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, umfassend einen kationischen Reaktiv-Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3), umfasst.

[0257] Gewöhnlich werden die Keratin enthaltenden Fasern mit einer Dauerwellenlösung für etwa 3 bis 10 Minuten, vorzugsweise 4 bis 6 Minuten, bei 20-25°C behandelt.

[0258] Es ist im Allgemeinen erwünscht, das Haar nach Behandlung mit der färbenden Lösung und/oder Dauerwellenlösung zu spülen.

[0259] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung von kationischen Reaktiv-Farbstoffen, die am Beginn definiert wurden, oder den erfindungsgemäßen Farbstoffzusammensetzungen zum Färben von Keratinfasern, Wolle, Leder, Seide, Zellulose oder Polyamiden, insbesondere zum Färben von Haar.

[0260] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Färben von Keratin enthaltenden Fasern umfasst das Behandeln der Fasern mit einer färbenden Lösung, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, umfassend eine tönungswirksame Menge eines kationischen Reaktiv-Farbstoffs.

[0261] Die kationischen Reaktiv-Farbstoffe liegen in den erfindungsgemäßen Farbstoffzusammensetzungen vorzugsweise in einer tönungswirksamen Menge von 0,001 bis 5 %, insbesondere von 0,01 bis 1 %, bezogen auf den Gesamt-Farbstoff, vor.

[0262] Die Keratin enthaltenden Fasern werden gewöhnlich mit der Farbstofflösung für etwa 30 Minuten bei 20 bis 25°C behandelt.

[0263] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Haar, das Behandeln des Haars mit

- a) einer sauren oder alkalischen Dauerwellenlösung und
- b) dann mit einer färbenden Lösung, hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, umfassend einen kationischen Reaktiv-Farbstoff, umfasst.

[0264] Gewöhnlich werden die Keratin enthaltenden Fasern mit der Dauerwellenlösung für etwa 3 bis 10 Minuten, vorzugsweise für 4 bis 6 Minuten, bei 20-25°C behandelt.

[0265] Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Haar, das Behandeln des Haars mit einem Gemisch von

- a) einer sauren oder alkalischen Dauerwellenlösung, umfassend ein Thiolderivat, und
- b) einer färbenden Lösung, umfassend einen kationischen reaktiven Dichlortriazin-Farbstoff oder einen kationischen reaktiven Monofluormonochlorpyrimidin-Farbstoff, umfasst.

[0266] Die erfindungsgemäßen Farbstoffe zeichnen sich durch Brillantschattierungen aus. Sie sind zum Färben von organischem Material, wie Keratin, Wolle, Leder, Seide, Zellulose oder Polyamiden, insbesondere Keratin enthaltenden Fasern, Baumwolle oder Nylon und vorzugsweise menschlichem Haar, geeignet. Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch ihre Tiefe der Schattierung und deren gute Echtheit zu Wascheigenschaften, wie zum Beispiel Echtheit gegen Licht, Shampooieren und Reiben, aus. Die Stabilität und Lagerungssta-

bilität der erfindungsgemäßen Farbstoffe sind ausgezeichnet. Sie sind folglich insbesondere zum Färben unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen geeignet. Der Vorteil der neuen erfindungsgemäßen Farbstoffe ist deren Stabilität gegen Reduktionsmittel, zum Beispiel Natriumsulfit und Ascorbinsäure. Dafür kann man dieselben mit Oxidations-Farbstoffen in einer Emulsion kombinieren.

[0267] Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Verfahren zum Färben ohne Begrenzen der Verfahren darauf. Sofern nicht anders ausgewiesen, betreffen Teil- und Prozentangaben das Gewicht. Die Mengen an ausgewiesenem Farbstoff sind auf das zu färbende Material bezogen.

Beispiele G (Anwendung)

[0268] Zusammensetzungen A, B, C, D, E, F und G sind zum Färben von menschlichem Haar gemäß der folgenden Tabelle unten.

Zusammensetzungen	A	B	C	D1-D2 0**	E6-E2 0****	F*	G4-G1 3** *
Cetylstearylalkohol	11,00	11,00	11,00	11,00	11,00		11,00
Oleth-5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0		5,0
Ölsäure	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5		2,5
Stearinsäuremonoethanolamid	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5		2,5
Kokosnussfettsäuremonoethanolamid	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5		2,5
Natriumlaurylsulfat	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7		1,7
1,2-Propandiol	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0		1,0
Ammoniumchlorid	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		0,5
EDTA, Tetranatriumsalz	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2		0,2
Parfüm	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4		0,4
Weizenproteinhydrolysat	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2		0,2
Siliziumdioxid	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1
2,5-Diaminotoluolsulfat			0,7		0,7		
4-Amino-2-hydroxytoluol			0,5		0,5		
2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin-sulfat			0,2		0,2		
Natriumsulfit			1,0		1,0		
Ascorbinsäure			0,5		0,5		
Triazen von Beispiel 15a	9,33						
Kuppler von Beispiel 15		12,03					
Direkt-Farbstoff**				0,4			
Direkt-Farbstoff***							0,4
Direkt-Farbstoff****					0,4		
Black Color Nr. 401						0,1	
Purple Color 401						0,05	
Orange Color Nr. 205						0,1	
Benzylalkohol						2,0	
Ethylencarbonat						10	
Propylencarbonat						15	
Ethanol						10	
Milchsäure						3,5	
Natriumcarbonatlösung						auf pH 2,9	
Hydroxyethylzellulose						1,5	
Ammoniak (25 %)	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2		9,2
Zusammensetzung: pH	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8		9,8
Wasser	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100

*F: Farbstoffgemisch, bekannt aus US 6 248 314

** D1-D10 umfasst die nachstehenden Farbstoffe:

in D1 ist der Direkt-Farbstoff** Basic Yellow 87;

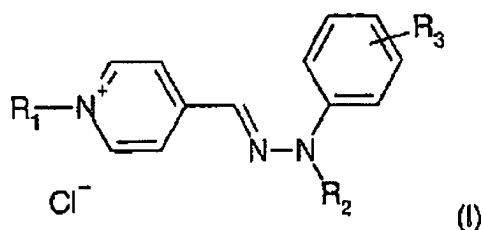
in D2 ist der Direkt-Farbstoff** Basic Orange 31;

in D3 ist der Direkt-Farbstoff** Basic Red 51;

in D4 ist der Direkt-Farbstoff** der kationische Farbstoff von Beispiel 4, wie in WO 01/66646 beschrieben;

in D5 ist der Direkt-Farbstoff** der kationische Farbstoff von Beispiel 6, Verbindung der Formel 106, wie in WO 02/31056 beschrieben;

in D6 hat der Direkt-Farbstoff** die nachstehende Formel (I)



worin

R₁ Methyl darstellt, R₂ Benzyl darstellt, R₃ Wasserstoff darstellt;

in D7 ist der Direkt-Farbstoff** eine Verbindung der Formel (I)

worin

R₁ Benzyl darstellt, R₂ Benzyl darstellt, R₃ Wasserstoff darstellt;

in D8 ist der Direkt-Farbstoff** eine Verbindung der Formel (I)

worin

R₁ Benzyl darstellt, R₂ Methyl darstellt, R₃ Wasserstoff darstellt.

[0269] In D10 ist der Direkt-Farbstoff** ein kationischer Farbstoff der Formel (3), wie in EP-A-714 954 beschrieben.

D11-D20 und *G4-G13 umfassen die nachstehenden Direkt-Farbstoffe:

in D11 ist der Direkt-Farbstoff** und in G4 der Direkt-Farbstoff*** eine Verbindung der Formel (4), worin X⁻ Acetat darstellt;

in D12 ist der Direkt-Farbstoff** und in G5 der Direkt-Farbstoff*** eine Verbindung der Formel (5), worin X⁻ Formiat darstellt;

in D13 ist der Direkt-Farbstoff** und in G6 der Direkt-Farbstoff*** eine Verbindung der Formel (6), worin X⁻ Acetat darstellt;

in D14 ist der Direkt-Farbstoff** und in G7 der Direkt-Farbstoff*** eine Verbindung der Formel (7), worin X⁻ Acetat darstellt;

in D15 ist der Direkt-Farbstoff** und in G8 der Direkt-Farbstoff*** eine Verbindung der Formel (8), worin X⁻ Acetat darstellt;

in D16 ist der Direkt-Farbstoff** und in G9 der Direkt-Farbstoff*** eine Verbindung der Formel (9), worin X⁻ Acetat darstellt;

in D17 ist der Direkt-Farbstoff** und in G10 der Direkt-Farbstoff*** eine Verbindung der Formel (10), worin X⁻ Succinat darstellt;

in D18 ist der Direkt-Farbstoff** und in G11 der Direkt-Farbstoff*** eine Verbindung der Formel (11), worin X⁻ Lactat darstellt;

in D19 ist der Direkt-Farbstoff** und in G12 der Direkt-Farbstoff*** eine Verbindung der Formel (12), worin X⁻ Acrylat darstellt;

in D20 ist der Direkt-Farbstoff** und in G13 der Direkt-Farbstoff*** eine Verbindung der Formel (13), worin X⁻ Acetat darstellt.

****E6-E20: In E6 ist der Direkt-Farbstoff**** identisch mit dem Direkt-Farbstoff** von D6;

in E7 ist der Direkt-Farbstoff**** identisch mit dem Direkt-Farbstoff** von D7;

in E8 ist der Direkt-Farbstoff**** identisch mit dem Direkt-Farbstoff** von D8;

E9 umfasst als Direkt-Farbstoff Basic Yellow 87.

in E10 ist der Direkt-Farbstoff**** identisch mit dem Direkt-Farbstoff** von D10;

in E11 ist der Direkt-Farbstoff**** identisch mit dem Direkt-Farbstoff** von D11;

in E12 ist der Direkt-Farbstoff**** identisch mit dem Direkt-Farbstoff** von D12;

in E13 ist der Direkt-Farbstoff**** identisch mit dem Direkt-Farbstoff** von D13;

in E14 ist der Direkt-Farbstoff**** identisch mit dem Direkt-Farbstoff** von D14;

in E15 ist der Direkt-Farbstoff**** identisch mit dem Direkt-Farbstoff** von D15;

in E16 ist der Direkt-Farbstoff**** identisch mit dem Direkt-Farbstoff** von D16;

in E17 ist der Direkt-Farbstoff**** identisch mit dem Direkt-Farbstoff** von D17;

in E18 ist der Direkt-Farbstoff**** identisch mit dem Direkt-Farbstoff** von D18;

in E19 ist der Direkt-Farbstoff**** identisch mit dem Direkt-Farbstoff** von D19;

in E20 ist der Direkt-Farbstoff**** identisch mit dem Direkt-Farbstoff** von D20.

Beispiel G/3:

[0270] Ein Strang bzw. eine Strähne von mittelblondem ungeschädigtem menschlichem Haar wird gefärbt
3a) mit einem Gemisch von 20 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und einer Zusammensetzung, bestehend aus 5 g von jeder der Zusammensetzungen A, B, C und G5, und alternativ
3b) zuerst mit 20 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und dann mit 5 g einer Zusammensetzung A, 5 g von Zusammensetzung B, 5 g von Zusammensetzung C und 5 g von Zusammensetzung G6, oder
3c) zuerst mit 5 g einer Zusammensetzung A, 5 g von Zusammensetzung B, 5 g von Zusammensetzung C und 5 g von Zusammensetzung G13 und dann mit 20 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung.

[0271] Das färbende Gemisch wird auf dem Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C wirken lassen. 10 g eines 2 % starken wässrigen Citronensäuregels werden dann auf den Strang aufgetragen. Nach Kontakt für 5 Minuten wird der Strang sorgfältig gespült, shampooiert und dann getrocknet. Eine starke intensive auffällige rote Färbung mit guter Echtheit gegen Waschen und Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.

Beispiel G/4:

[0272] Ein Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar wird gefärbt
4a) mit einer Zusammensetzung, bestehend aus 5 g von jeder der Zusammensetzungen A, B und G10, und
4b) alternativ wird das färbende Gemisch auf dem Haar für 30 Minuten bei 22°C wirken lassen. 10 g 2 % starkes wässriges Citronensäuregel werden dann auf den Strang aufgetragen. Nach Kontakt für 5 Minuten wird der Strang sorgfältig gespült, shampooiert und dann getrocknet. Eine starke intensive auffällige rote Färbung mit guter Echtheit gegen Waschen und Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.

[0273] Beispiel (4a/G9) ist identisch mit Beispiel 4a mit der Maßgabe, dass G10 gegen G9 ersetzt ist.

[0274] Beispiel (4a/G13) ist identisch mit Beispiel 4a mit der Maßgabe, dass G10 durch G13 ersetzt ist.

Beispiel G/5:

[0275] Ein Strang von mittelblondem ungeschädigtem Haar wird gefärbt
5a) mit einem Gemisch von 15 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und einer Zusammensetzung, bestehend aus 5 g von jeder der Zusammensetzungen A, B und G6, und alternativ
5b) zuerst mit 15 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und dann mit 5 g einer Zusammensetzung A, 5 g von Zusammensetzung und B und 5 g von Zusammensetzung G6.
5c) zuerst mit 5 g einer Zusammensetzung A, 5 g einer Zusammensetzung und B und 5 g von Zusammensetzung G6 und dann mit 15 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung.

[0276] Das färbende Gemisch wird auf dem Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C wirken lassen. 10 g eines 2 % starken wässrigen Citronensäuregels werden dann auf den Strang aufgetragen. Nach Kontakt für 5 Minuten wird der Strang sorgfältig gespült, shampooiert und dann getrocknet. Eine starke intensive verblüffende rote Färbung mit guter Echtheit gegen Waschen und Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.

[0277] Beispiel (5a/G5) ist identisch mit Beispiel 5a mit der Maßgabe, dass G6 durch G5 ersetzt ist.

[0278] Beispiel (5a/G10) ist identisch mit Beispiel 5a mit der Maßgabe, dass G6 durch G10 ersetzt ist.

[0279] Beispiel (5b/G9) ist identisch mit Beispiel 5b mit der Maßgabe, dass G6 durch G9 ersetzt ist.

[0280] Beispiel (5b/G13) ist identisch mit Beispiel 5b mit der Maßgabe, dass G6 durch G13 ersetzt ist.

[0281] Beispiel (5c/G5) ist identisch mit Beispiel 5c mit der Maßgabe, dass G6 durch G5 ersetzt ist.

[0282] Beispiel (5c/G13) ist identisch mit Beispiel 5c mit der Maßgabe, dass G6 durch G13 ersetzt ist.

Beispiel G/6:

[0283] Ein Strang von mittelblondem ungeschädigtem menschlichem Haar wird gefärbt
6a) mit einem Gemisch von 15 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und einer Zusammensetzung, bestehend aus 5 g von jeder der Verbindungen A, B und G6, und alternativ

6b) zuerst mit 15 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und dann mit 5 g einer Zusammensetzung A, 5 g von Zusammensetzung B und 5 g von Zusammensetzung G6 oder

6c) zuerst mit 5 g einer Zusammensetzung A, 5 g von Zusammensetzung B und 5 g von Zusammensetzung G6 und dann mit 15 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung.

[0284] Das färbende Gemisch wird auf dem Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C reagieren lassen. 10 g eines 2 % starken wässrigen Säuregels werden dann auf den Strang aufgetragen. Nach Kontakt für 5 Minuten wird der Strang sorgfältig gespült, shampooiert und dann getrocknet.

[0285] Eine starke intensive eindrucksvolle rote Färbung mit guter Echtheit gegen Waschen und Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.

[0286] Beispiel (6a/G5) ist identisch mit Beispiel 6a mit der Maßgabe, dass G6 durch G5 ersetzt ist.

[0287] Beispiel (6a/G13) ist identisch mit Beispiel 6a mit der Maßgabe, dass G6 durch G13 ersetzt ist.

[0288] Beispiel (6b/G9) ist identisch mit Beispiel 6b mit der Maßgabe, dass G6 durch G9 ersetzt ist.

[0289] Beispiel (6b/G10) ist identisch mit Beispiel 6b mit der Maßgabe, dass G6 durch G10 ersetzt ist.

[0290] Beispiel (6c/G5) ist identisch mit Beispiel 6c mit der Maßgabe, dass G6 durch G5 ersetzt ist.

[0291] Beispiel (6c/G13) ist identisch mit Beispiel 6c mit der Maßgabe, dass G6 durch G13 ersetzt ist.

Beispiel G/9:

[0292] Ein Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar wird gefärbt

9a) mit einem Gemisch von 10 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und einer Zusammensetzung, bestehend aus 5 g jeweils von Zusammensetzungen C und G6, und alternativ

9b) mit 10 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und 5 g der Zusammensetzung C und 5 g von Zusammensetzung G6.

[0293] Das färbende Gemisch wird auf das Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. 10 g von einem 2 % starken wässrigen Citronensäuregel werden dann auf den Strang aufgetragen. Nach Kontakt für 5 Minuten wird der Strang sorgfältig gespült, shampooiert und dann getrocknet.

[0294] Eine starke intensive bemerkenswerte bläulich-rote Färbung mit guter Echtheit gegen Waschen und Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.

[0295] Beispiel (9a/G5) ist identisch mit Beispiel 9a mit der Maßgabe, dass G6 durch G5 ersetzt ist.

[0296] Beispiel (9a/G13) ist identisch mit Beispiel 9a mit der Maßgabe, dass G6 durch G13 ersetzt ist.

[0297] Beispiel (9b/G9) ist identisch mit Beispiel 9b mit der Maßgabe, dass G6 durch G9 ersetzt ist.

[0298] Beispiel (9b/G10) ist identisch mit Beispiel 9b mit der Maßgabe, dass G6 durch G10 ersetzt ist.

Beispiel G/10:

[0299] Ein Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar wird gefärbt

10a) mit einem Gemisch von 10 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und einer Zusammensetzung, bestehend aus 5 g jeweils der Zusammensetzungen D1 und E11, und alternativ

10b) zuerst mit 10 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und dann mit 5 g von Zusammensetzung D1 und 5 g von Zusammensetzung E11 oder

10c) zuerst mit 5 g von Zusammensetzung D1 und 5 g von Zusammensetzung E11 und dann mit 10 g von 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung.

[0300] Das färbende Gemisch wird auf das Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. 10 g von einem 2 % starken wässrigen Citronensäuregel werden dann auf den Strang aufgetragen. Nach Kontakt für 5 Minuten wird der Strang sorgfältig gespült, shampooiert und dann getrocknet.

- [0301] Eine starke intensive bemerkenswerte bläulich-rote Färbung mit guter Echtheit gegen Waschen und Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.
- [0302] Beispiel (10a/D2) ist identisch mit Beispiel 10a mit der Maßgabe, dass D1 durch D2 ersetzt ist.
- [0303] Beispiel (10a/D3) ist identisch mit Beispiel 10a mit der Maßgabe, dass D1 durch D3 ersetzt ist.
- [0304] Beispiel (10a/D4) ist identisch mit Beispiel 10a mit der Maßgabe, dass D1 durch D4 ersetzt ist.
- [0305] Beispiel (10a/D5) ist identisch mit Beispiel 10a mit der Maßgabe, dass D1 durch D5 ersetzt ist.
- [0306] Beispiel (10b/D2) ist identisch mit Beispiel 10b mit der Maßgabe, dass D1 durch D2 ersetzt ist.
- [0307] Beispiel (10b/D3) ist identisch mit Beispiel 10b mit der Maßgabe, dass D1 durch D3 ersetzt ist.
- [0308] Beispiel (10b/D4) ist identisch mit Beispiel 10b mit der Maßgabe, dass D1 durch D4 ersetzt ist.
- [0309] Beispiel (10b/D5) ist identisch mit Beispiel 10b mit der Maßgabe, dass D1 durch D5 ersetzt ist.
- [0310] Beispiel (10c/D2) ist identisch mit Beispiel 10c mit der Maßgabe, dass D1 durch D2 ersetzt ist.
- [0311] Beispiel (10c/D3) ist identisch mit Beispiel 10c mit der Maßgabe, dass D1 durch D3 ersetzt ist.
- [0312] Beispiel (10c/D4) ist identisch mit Beispiel 10c mit der Maßgabe, dass D1 durch D4 ersetzt ist.
- [0313] Beispiel (10c/D5) ist identisch mit Beispiel 10c mit der Maßgabe, dass D1 durch D5 ersetzt ist.
- [0314] Beispiel (10d/E12) ist identisch mit Beispiel 10a mit der Maßgabe, dass D1 durch E12 ersetzt ist.
- [0315] Beispiel (10d/E19) ist identisch mit Beispiel 10a mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt ist.
- [0316] Beispiel (10d/E16) ist identisch mit Beispiel 10a mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt ist.
- [0317] Beispiel (10e/E15) ist identisch mit Beispiel 10b mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt ist.
- [0318] Beispiel (10e/E12) ist identisch mit Beispiel 10b mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt ist.
- [0319] Beispiel (10e/E16) ist identisch mit Beispiel 10b mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt ist.
- [0320] Beispiel (10f/E12) ist identisch mit Beispiel 10c mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt ist.
- [0321] Beispiel (10f/E19) ist identisch mit Beispiel 10c mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt ist.
- [0322] Beispiel (10f/E16) ist identisch mit Beispiel 10c mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt ist.

Beispiel G/11:

- [0323] Ein Strang von braunem ungeschädigtem menschlichem Haar wird gefärbt
11a) mit einem Gemisch von 10 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und einer Zusammensetzung, bestehend aus 5 g von jeder der Zusammensetzungen C und E11, und alternativ
11b) zuerst mit 10 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und dann mit 5 g von Zusammensetzung C und 5 g von Zusammensetzung E11 oder
11c) zuerst mit 5 g von Zusammensetzung C und 5 g von Zusammensetzung E11 und dann mit 10 g von 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung.
- [0324] Das färbende Gemisch wird auf das Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. 10 g von einem 2 % starken wässrigen Citronensäuregel werden dann auf den Strang aufgetragen. Nach Kontakt für 5 Minuten wird der Strang sorgfältig gespült, shampooiert und dann getrocknet.
- [0325] Eine starke intensive bemerkenswerte bläulich-rote Färbung mit guter Echtheit gegen Waschen und

Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.

[0326] Beispiel (11a/E12) ist identisch mit Beispiel 11a mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt ist.

[0327] Beispiel (11a/E19) ist identisch mit Beispiel 11a mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt ist.

[0328] Beispiel (11a/E16) ist identisch mit Beispiel 11a mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt ist.

[0329] Beispiel (11b/E15) ist identisch mit Beispiel 11b mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt ist.

[0330] Beispiel (11b/E19) ist identisch mit Beispiel 11b mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt ist.

[0331] Beispiel (11b/E12) ist identisch mit Beispiel 11b mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt ist.

[0332] Beispiel (11c/E12) ist identisch mit Beispiel 11c mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt ist.

[0333] Beispiel (11c/E19) ist identisch mit Beispiel 11c mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt ist.

[0334] Beispiel (11c/E15) ist identisch mit Beispiel 11c mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt ist.

Beispiel G/12:

[0335] Ein Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar wird gefärbt
12a) mit einem Gemisch von 5 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und 5 g von Zusammensetzung G6 und alternativ
12b) zuerst mit 5 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und dann mit 5 g einer Zusammensetzung G6 oder
12c) zuerst mit 5 g einer Zusammensetzung G6 und dann 5 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung.

[0336] Das färbende Gemisch wird auf das Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. Nach Kontakt für 30 Minuten ohne Auszuwaschen werden 10 g eines Farbstoffgemisches F auf das Haar aufgetragen. Das Haar wird dann sorgfältig durchgekämmt, wonach sein pH-Wert etwa 3 wird. Dann nach einem Kontaktzeitraum von 15 Minuten wird das Haar sorgfältig mit Wasser gespült und getrocknet.

[0337] Beispiel (12a/G5) ist identisch mit Beispiel 12a mit der Maßgabe, dass G6 durch G5 ersetzt ist.

[0338] Beispiel (12a/G13) ist identisch mit Beispiel 12a mit der Maßgabe, dass G6 durch G13 ersetzt ist.

Beispiel G/13:

[0339] Ein Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar wird mit 10 g von Zusammensetzung G6 gefärbt. Das färbende Gemisch wird auf das Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. Nach Kontakt für 30 Minuten, ohne ausgewaschen zu werden, werden 10 g eines Farbstoffgemisches F auf das Haar aufgetragen. Das Haar wird dann sorgfältig durchgekämmt, wonach sein pH-Wert etwa 3 wird. Dann nach einem Kontaktzeitraum von 15 Minuten wird das Haar sorgfältig mit Wasser gespült und getrocknet.

[0340] Beispiel (13/G5) ist identisch mit Beispiel G/13 mit der Maßgabe, dass G6 durch G5 ersetzt ist.

[0341] Beispiel (13/G9) ist identisch mit Beispiel G/13 mit der Maßgabe, dass G6 durch G9 ersetzt ist.

Beispiel G/15:

[0342] Ein Strang von blondem unbehandeltem menschlichem Haar wird mit 10 g einer Zusammensetzung G6 gefärbt.

[0343] Das färbende Gemisch wird für 30 Minuten bei etwa 22°C auf das Haar einwirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang sorgfältig gespült, shampooiert und dann getrocknet. Eine starke intensive bemerkenswerte Rotfärbung mit guter Echtheit gegen Waschen und Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.

[0344] Beispiel (15/G5) ist identisch mit Beispiel 15 mit der Maßgabe, dass G6 durch G5 ersetzt ist.

[0345] Beispiel (15/G9) ist identisch mit Beispiel 15 mit der Maßgabe, dass G6 durch G9 ersetzt ist.

Beispiel G/16:

[0346] Ein Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar wird gefärbt

16a) mit einem Gemisch von 5 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und 5 g von Zusammensetzung G6 und alternativ

16b) zuerst mit 5 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und dann mit 5 g einer Zusammensetzung G6 oder

16c) zuerst mit 5 g einer Zusammensetzung G6 und dann 5 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung.

[0347] Das färbende Gemisch wird auf das Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. 10 g von einem 2 %igen starken wässrigen Citronensäuregel werden dann auf den Strang aufgetragen. Nach Kontakt für 15 Minuten wird der Strang sorgfältig gespült, shampooiert und dann getrocknet. Eine starke intensive bemerkenswerte Rotfärbung mit guter Echtheit gegen Waschen und Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.

[0348] Beispiel (16a/G5) ist identisch mit Beispiel 16a mit der Maßgabe, dass G6 durch G5 ersetzt ist.

[0349] Beispiel (16a/G9) ist identisch mit Beispiel 16a mit der Maßgabe, dass G6 durch G9 ersetzt ist.

[0350] Beispiel (16b/G10) ist identisch mit Beispiel 16b mit der Maßgabe, dass G6 durch G10 ersetzt ist.

[0351] Beispiel (16a/G13) ist identisch mit Beispiel 16b mit der Maßgabe, dass G6 durch G13 ersetzt ist.

[0352] Beispiel (16c/G13) ist identisch mit Beispiel 16c mit der Maßgabe, dass G6 durch G13 ersetzt ist.

[0353] Beispiel (16c/G5) ist identisch mit Beispiel 16c mit der Maßgabe, dass G6 durch G5 ersetzt ist.

Beispiel G/22:

[0354] Ein Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar wird mit 10 g einer Zusammensetzung G6 gefärbt. Dann wird der pH-Wert in dem Bereich von pH 5 bis 8 durch Zusetzen von Citronensäure eingestellt. Das färbende Gemisch wird auf das Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C wirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang sorgfältig gespült, shampooiert und dann getrocknet. Eine starke intensive bemerkenswerte Rotfärbung mit guter Echtheit gegen Waschen und Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.

[0355] Beispiel (22/G5) ist identisch mit Beispiel G/22 mit der Maßgabe, dass G6 durch G5 ersetzt ist.

[0356] Beispiel (22/G13) ist identisch mit Beispiel G/22 mit der Maßgabe, dass G6 durch G13 ersetzt ist.

Beispiel G/23:

[0357] Ein Strang von braunem ungeschädigtem menschlichem Haar wird gefärbt

11a) mit einem Gemisch von 15 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und einer Zusammensetzung, bestehend aus 5 g von jeder der Zusammensetzungen C, D1 und E11, und alternativ

11b) zuerst mit 10 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und dann mit 5 g von jeder der Zusammensetzungen C, D1 und E11 oder

11c) zuerst mit 5 g von Zusammensetzungen C, D1 und E11, dann mit 10 g von 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung.

[0358] Das färbende Gemisch wird auf das Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. 10 g von einem 2 %igen starken wässrigen Citronensäuregel werden dann auf den Strang aufgetragen. Nach Kontakt für 5 Minuten wird der Strang sorgfältig gespült, shampooiert und dann getrocknet. Eine starke intensive bemerkenswerte bläulich-rote Färbung mit guter Echtheit gegen Waschen und Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.

[0359] Beispiel (23a/D2) ist identisch mit Beispiel 23a mit der Maßgabe, dass D1 durch D2 ersetzt wird.

[0360] Beispiel (23a/D3) ist identisch mit Beispiel 23a mit der Maßgabe, dass D1 durch D3 ersetzt wird.

- [0361] Beispiel (23a/D4) ist identisch mit Beispiel 23a mit der Maßgabe, dass D1 durch D4 ersetzt wird.
- [0362] Beispiel (23a/D5) ist identisch mit Beispiel 23a mit der Maßgabe, dass D1 durch D5 ersetzt wird.
- [0363] Beispiel (23b/D2) ist identisch mit Beispiel 23b mit der Maßgabe, dass D1 durch D2 ersetzt wird.
- [0364] Beispiel (23b/D3) ist identisch mit Beispiel 23b mit der Maßgabe, dass D1 durch D3 ersetzt wird.
- [0365] Beispiel (23b/D4) ist identisch mit Beispiel 23b mit der Maßgabe, dass D1 durch D4 ersetzt wird.
- [0366] Beispiel (23b/D5) ist identisch mit Beispiel 23b mit der Maßgabe, dass D1 durch D5 ersetzt wird.
- [0367] Beispiel (23c/D2) ist identisch mit Beispiel 23c mit der Maßgabe, dass D1 durch D2 ersetzt wird.
- [0368] Beispiel (23c/D3) ist identisch mit Beispiel 23c mit der Maßgabe, dass D1 durch D3 ersetzt wird.
- [0369] Beispiel (23c/D4) ist identisch mit Beispiel 23c mit der Maßgabe, dass D1 durch D4 ersetzt wird.
- [0370] Beispiel (23c/D5) ist identisch mit Beispiel 23c mit der Maßgabe, dass D1 durch D5 ersetzt wird.
- [0371] Beispiel (23a/E12) ist identisch mit Beispiel 23a mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt wird.
- [0372] Beispiel (23a/E16) ist identisch mit Beispiel 23a mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt wird.
- [0373] Beispiel (23a/E15) ist identisch mit Beispiel 23a mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt wird.
- [0374] Beispiel (23b/E12) ist identisch mit Beispiel 23b mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt wird.
- [0375] Beispiel (23b/E19) ist identisch mit Beispiel 23b mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt wird.
- [0376] Beispiel (23b/E15) ist identisch mit Beispiel 23b mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt wird.
- [0377] Beispiel (23c/E16) ist identisch mit Beispiel 23c mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt wird.
- [0378] Beispiel (23c/E12) ist identisch mit Beispiel 23c mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt wird.
- [0379] Beispiel (23c/E19) ist identisch mit Beispiel 23c mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt wird.
- [0380] Beispiel (23a/D2/E712) ist identisch mit Beispiel 23a/D2 mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt wird.
- [0381] Beispiel (23a/D3/E15) ist identisch mit Beispiel 23a/D3 mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt wird.
- [0382] Beispiel (23a/D4/E9) ist identisch mit Beispiel 23a/D4 mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt wird.
- [0383] Beispiel (23b/D2/E19) ist identisch mit Beispiel 23b/D2 mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt wird.
- [0384] Beispiel (23b/D3/E12) ist identisch mit Beispiel 23b/D3 mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt wird.
- [0385] Beispiel (23b/D4/E16) ist identisch mit Beispiel 23b/D4 mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt wird.
- [0386] Beispiel (23c/D2/E12) ist identisch mit Beispiel 23c/D2 mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt wird.
- [0387] Beispiel (23c/D3/E15) ist identisch mit Beispiel 23c/D3 mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt wird.

wird.

[0388] Beispiel (23c/D4/E19) ist identisch mit Beispiel 23c/D4 mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt wird.

Beispiel G/24:

[0389] Ein Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar wird gefärbt
 24a) mit einem Gemisch von 5 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und einer Zusammensetzung, bestehend aus 5 g von Zusammensetzung E11, und alternativ
 24b) zuerst mit 5 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung und dann mit 5 g von Zusammensetzungen E11 oder
 25c) zuerst mit 5 g von Zusammensetzung E11 und dann mit 5 g 6 %iger Wasserstoffperoxidlösung.

[0390] Das färbende Gemisch wird auf das Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. 10 g von einem 2 %igen starken wässrigen Citronensäuregel werden dann auf den Strang aufgetragen. Nach Kontakt für 5 Minuten wird der Strang sorgfältig gespült, shampooiert und dann getrocknet. Eine starke intensive bemerkenswerte bläulich-rote Färbung mit guter Echtheit zum Waschen und Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.

[0391] Beispiel (24a/E12) ist identisch mit Beispiel 24a mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt wird.

[0392] Beispiel (24b/E19) ist identisch mit Beispiel 24a mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt wird.

[0393] Beispiel (24c/E15) ist identisch mit Beispiel 24a mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt wird.

[0394] Beispiel (24b/E16) ist identisch mit Beispiel 24b mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt wird.

[0395] Beispiel (24b/E15) ist identisch mit Beispiel 24b mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt wird.

[0396] Beispiel (24b/E12) ist identisch mit Beispiel 24b mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt wird.

[0397] Beispiel (25c/E16) ist identisch mit Beispiel 25c mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt wird.

[0398] Beispiel (25c/E19) ist identisch mit Beispiel 25c mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt wird.

[0399] Beispiel (25c/E12) ist identisch mit Beispiel 25c mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt wird.

Beispiel G/25:

[0400] Ein Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar wird gefärbt mit
 25a) 5 g einer Zusammensetzung gemäß der nachstehenden Tabelle

[0401]

Behentrimoniumchlorid	3,8 g
Cetylalkohol	4 g
Phenoxyethanol und Isobutylparaben	0,5 g
Parfüm	0,1 g
Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X ⁻ Acetat darstellt	0,5 g
Monoethanolamin	auf pH 6,5
Wasser	auf 100

[0402] Das färbende Gemisch wird auf das Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang gespült und dann getrocknet. Eine starke intensive bemerkenswerte Färbung mit guter Lichtechtheit beim Waschen und Echtheit bei Reibeeigenschaften wird erhalten.

[0403] Beispiel (25a/G5) ist identisch mit Beispiel 25a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6) durch Direkt-Farbstoff der Formel (5), worin X⁻ Formiat darstellt, ersetzt wird.

[0404] Beispiel (25a/G9) ist identisch mit Beispiel 25a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6) durch Direkt-Farbstoff der Formel (9), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt wird.

[0405] Beispiel (25a/G13) ist identisch mit Beispiel 25a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6) durch Direkt-Farbstoff der Formel (13), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt wird.

Beispiel G/26:

26a) 2 g von einer Zusammensetzung A gemäß der nachstehenden Tabelle

[0406]

Zusammensetzung A	
Natriumstearat	11,0 g
Aluminiumdistearat	2,7 g
Natriumlaurylsulfat (DuPONOL C)	1,0 g
Disperse Kieselsäure (Aerosil 200)	9,1 g
Hydroxypropylzellulose	2,7 g
Ammoniumpersulfat	19,0 g
Natriummetasilikat	12,0 g
Dinatriumsalz von Ethylentetraminessigsäure	1,0 g
Kaliumpersulfat	31,5 g

und 3,6 einer Zusammensetzung B gemäß der nachstehenden Tabelle

Zusammensetzung B	
Wasser	188 g
Hydrogenperoxid	12 g

werden zu einem homogenen Gemisch vermischt. Dieses homogene Gemisch wird auf einen Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang gespült und shampooiert. Dann wird das Haar mit 5 g einer Zusammensetzung gemäß der nachstehenden Tabelle gefärbt

Behentrimoniumchlorid	3,8 g
Cetylalkohol	4 g
Phenoxyethanol und Isobutylparaben	0,5 g
Parfüm	0,1 g
Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X ⁻ Acetat darstellt	0,5 g
Monoethanolamin	auf pH 6,5
Wasser	auf 100

[0407] Das färbende Gemisch wird auf das Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang gespült und dann getrocknet. Eine starke intensive bemerkenswerte Färbung mit guter Echtheit gegen Waschen und Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.

[0408] Beispiel (26a/G5) ist identisch mit Beispiel 26a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff von Formel (6), worin X⁻ Chlorid darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (5), worin X⁻ Formiat darstellt, ersetzt wird.

[0409] Beispiel (26a/G9) ist identisch mit Beispiel 26a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff von Formel (6), worin X⁻ Chlorid darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (9), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt wird.

[0410] Beispiel (26a/G10) ist identisch mit Beispiel 26a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff von Formel (6), worin X⁻ Chlorid darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (10), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt wird.

Beispiel G/27:

27a) 2 g einer Zusammensetzung A gemäß der nachstehenden Tabelle

[0411]

Zusammensetzung A	
Natriumstearat	11,0 g
Aluminiumdistearat	2,7 g
Natriumlaurylsulfat (Duponol C)	1,0 g
Disperse Kieselsäure (Aerosil 200)	9,1 g
Hydroxypropylzellulose	2,7 g
Ammoniumpersulfat	19,0 g
Natriummetasilikat	12,0 g
Dinatriumsalz von Ethylentetraminessigsäure	1,0 g
Kaliumpersulfat	31,5 g
Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X ⁻ Acetat darstellt	10 g

und 4 einer Zusammensetzung B gemäß der nachstehenden Tabelle

Zusammensetzung B	
Wasser	188 g
Wasserstoffperoxid	12 g

werden zu einem homogenen Gemisch vermischt. Dieses homogene Gemisch wird auf einen Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang gespült, shampooiert und getrocknet.

[0412] Beispiel (27a/G5) ist identisch mit Beispiel 27a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Chlorid darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (5), worin X⁻ Formiat darstellt, ersetzt ist.

[0413] Beispiel (27a/G13) ist identisch mit Beispiel 27a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Chlorid darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (13), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt ist.

[0414] Beispiel (27a/G9) ist identisch mit Beispiel 27a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Chlorid darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt ist.

Beispiel G/28:

28a) 2 g einer Zusammensetzung A gemäß der nachstehenden Tabelle

[0415]

Zusammensetzung A	
Natriumstearat	11,0 g
Aluminiumdistearat	2,7 g
Natriumlaurylsulfat (Duponol C)	1,0 g
Disperse Kieselsäure (Aerosil 200)	9,1 g
Hydroxypropylzellulose	2,7 g
Ammoniumpersulfat	19,0 g
Natriummetasilikat	12,0 g
Dinatriumsalz von Ethylentetraminessigsäure	1,0 g
Kaliumpersulfat	31,5 g
Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X ⁻ Acetat darstellt	10 g

und 4 g einer Zusammensetzung B gemäß der nachstehenden Tabelle

Zusammensetzung B	
Wasser	188 g
Wasserstoffperoxid	12 g

werden zu einem homogenen Gemisch vermischt. Dieses homogene Gemisch wird auf einen Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang gespült und shampooiert. Das Haar wird dann mit 5 g einer Zusammensetzung gemäß der nachstehenden Tabelle gefärbt.

Behentrimoniumchlorid	3,8 g
Cetylalkohol	4 g
Phenoxyethanol und Isobutylparaben	0,5 g
Parfüm	0,1 g
Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X ⁻ Acetat darstellt	0,5 g
Monoethanolamin	auf pH 6,5
Wasser	auf 100

[0416] Das färbende Gemisch wird auf das Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang gespült und dann getrocknet. Eine starke, intensive, bemerkenswerte Färbung mit guter Echtheit gegen Waschen und Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.

[0417] Beispiel (28a/G5) ist identisch mit Beispiel 28a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Acetat darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (5), worin X⁻ Formiat darstellt, ersetzt ist.

[0418] Beispiel (28a/G10) ist identisch mit Beispiel 28a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Chlorid darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (10), worin X⁻ Succinat darstellt, ersetzt ist.

[0419] Beispiel (28a/G9) ist identisch mit Beispiel 28a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Chlorid darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (9), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt ist.

Beispiel G/30:

30a) 2 g einer Zusammensetzung A gemäß der nachstehenden Tabelle

[0420]

Zusammensetzung A	
Natriumstearat	11,0 g
Aluminiumdistearat	2,7 g
Natriumlaurylsulfat (Duponol C)	1,0 g
Disperse Kieselsäure (Aerosil 200)	9,1 g
Hydroxypropylzellulose	2,7 g
Ammoniumpersulfat	19,0 g
Natriummetasilikat	12,0 g
Dinatriumsalz von Ethylentetraminessigsäure	1,0 g
Kaliumpersulfat	31,5 g

werden mit 2 g einer Zusammensetzung C und 4 g von einer Zusammensetzung B gemäß der nachstehenden Tabelle

Zusammensetzung B	
Wasser	188 g
Wasserstoffperoxid	12 g

zu einem homogenen Gemisch vermischt. Dieses homogene Gemisch wird auf einen Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang gespült und shampooiert, dann wird das Haar mit 5 g einer Zusammensetzung gemäß der nachstehenden Tabelle gefärbt

Behentrimoniumchlorid	3,8 g
Cetylalkohol	4 g
Phenoxyethanol und Isobutylparaben	0,5 g
Parfüm	0,1 g
Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X ⁻ Acetat darstellt	0,5 g
Monoethanolamin	auf pH 6,5
Wasser	auf 100

[0421] Das färbende Gemisch wird auf das Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang gespült und dann getrocknet. Eine starke, intensive, bemerkenswerte Färbung mit guter Echtheit gegen Waschen und Echtheit gegen Reibeeigenschaften wird erhalten.

[0422] Beispiel (30a/G5) ist identisch mit Beispiel 30a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Chlorid darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (5), worin X⁻ Formiat darstellt, ersetzt ist.

[0423] Beispiel (30a/G10) ist identisch mit Beispiel 30a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Chlorid darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (10), worin X⁻ Succinat darstellt, ersetzt ist.

[0424] Beispiel (30a/G9) ist identisch mit Beispiel 30a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Chlorid darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (9), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt ist.

Beispiel G/31:

31a) 2 g einer Zusammensetzung A gemäß der nachstehenden Tabelle

[0425]

Zusammensetzung A	
Natriumstearat	11,0 g
Aluminiumdistearat	2,7 g
Natriumlaurylsulfat (Duponol C)	1,0 g
Disperse Kieselsäure (Aerosil 200)	9,1 g
Hydroxypropylzellulose	2,7 g
Ammoniumpersulfat	19,0 g
Natriummetasilikat	12,0 g
Dinatriumsalz von Ethylentetraminessigsäure	1,0 g
Kaliumpersulfat	31,5 g

werden mit 2,0 g einer Zusammensetzung E11 und 6 g einer Zusammensetzung B gemäß der nachstehenden Tabelle

Zusammensetzung B	
Wasser	188 g
Wasserstoffperoxid	12 g

zu einem homogenen Gemisch vermischt. Dieses homogene Gemisch wird auf einen Strang von blondem unbeschädigtem menschlichem Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang gespült, shampooiert und getrocknet.

[0426] Beispiel (31a/E12) ist identisch mit Beispiel 31a mit der Maßgabe, dass E11 durch E12 ersetzt wird.

[0427] Beispiel (31b/E15) ist identisch mit Beispiel 31a mit der Maßgabe, dass E11 durch E10 ersetzt wird.

[0428] Beispiel (31c/E19) ist identisch mit Beispiel 31a mit der Maßgabe, dass E11 durch E7 ersetzt wird.

Beispiel G/32:

32a) 2 g einer Zusammensetzung A gemäß der nachstehenden Tabelle

[0429]

Zusammensetzung A	
Natriumstearat	11,0 g
Aluminiumdistearat	2,7 g
Natriumlaurylsulfat (Duponol C)	1,0 g
Disperse Kieselsäure (Aerosil 200)	9,1 g
Hydroxypropylzellulose	2,7 g
Ammoniumpersulfat	19,0 g
Natriummetasilikat	12,0 g
Dinatriumsalz von Ethylentetraminessigsäure	1,0 g
Kaliumpersulfat	31,5 g

werden mit 2,0 g einer Zusammensetzung C wie in Beispiel 1 angegeben und 2,0 g von einem Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X Acetat darstellt, und 8 g einer Zusammensetzung B gemäß der nachstehenden Tabelle

Zusammensetzung B	
Wasser	188 g
Wasserstoffperoxid	12 g

zu einem homogenen Gemisch vermischt. Dieses homogene Gemisch wird auf einen Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar für 30 Minuten bei etwa 22°C einwirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang gespült, shampooiert und getrocknet.

[0430] Beispiel (32a/G5) ist identisch mit Beispiel 32a mit der Maßgabe, dass der Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Acetat darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (5), worin X⁻ Formiat darstellt, ersetzt ist.

[0431] Beispiel (32a/G13) ist identisch mit Beispiel 32a mit der Maßgabe, dass der Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Acetat darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (13), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt ist.

[0432] Beispiel (32a/G9) ist identisch mit Beispiel 32a mit der Maßgabe, dass der Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Acetat darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (9), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt ist.

Beispiel G/33:

33a)

[0433]

Zusammensetzung (A')	
Polyglycerinalkohol mit 2 Mol Glycerin	4,0 g
Polyglycerinalkohol mit 4 Mol Glycerin von 78 % (M.A.)	5,69 g
Ölsäure	3,0 g
Ölsäureamin mit 2 Mol Ethylenoxid, erhältlich von ETHOMEEN O12 von	7,0 g
Laurylaminsuccinamat von Diethylaminopropylen, Salz von Natrium mit 55 %	3,0 g
Ölalkohol	5,0 g
Diethinolamid von Ölsäure	12,0 g
Propylenglykol	3,5 g
Ethylenalkohol	7,0 g
Monobutylether von Diethylenglykol	0,5 g
Monomethylether von Propylenglykol	0,5 g
Natriummetabisulfit als eine 35 %ige Lösung	0,455 g
Ammoniumacetat	0,8 g
para-Phenylendiamin	0,35 g
1,3-Dihydroxybenzol	0,4 g
3-Aminophenol	0,03 g
2,4-Diamino-1-(β-hydroxyethoxy)benzol, 2 HCl	0,012 g
1,3-Bis-[(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, 4 HCl	0,037 g
1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol	0,2 g
Antioxidationsmittel	qs
Parfüm	qs
Ammoniak 20 % von NH ₃	10,0 g
Wasser	100 g

Zusammensetzung (B')	
Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X Acetat in Pulverform darstellt	20 g
Öl von Paraffin	3 g
kationisches Polymerpulver (Merquat 280 Dry de Calgon)	10 g
Sägemehl	100 g

Zusammensetzung (C')	
Wasserstoffperoxid 20 % auf Volumen	

[0434] Unmittelbar vor der Färbung von menschlichem Haar wird ein Gemisch von 1 Äquivalentgewicht von Zusammensetzung (A'), 0,1 Äquivalentgewicht von Zusammensetzung (B') und 1 Äquivalentgewicht von Zusammensetzung (C') vermischt. Der pH-Wert des Gemisches wird auf 9,8 eingestellt.

[0435] Das färbende Gemisch wird auf menschliches graues Haar aufgetragen. Dieses Gemisch wird auf einem Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar für 30 Minuten einwirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang gespült, shampooiert und getrocknet.

[0436] Beispiel (33a/G5) ist identisch mit Beispiel 33a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Acetat darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (5), worin X⁻ Formiat darstellt, ersetzt ist.

[0437] Beispiel (33a/G13) ist identisch mit Beispiel 33a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Acetat darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (13), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt ist.

[0438] Beispiel (33a/G9) ist identisch mit Beispiel 33a mit der Maßgabe, dass G6 durch Direkt-Farbstoff der Formel (9), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt ist.

Beispiel G/34:

34a)

[0439]

Zusammensetzung (B')	
Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X ⁻ Acetat in Pulverform darstellt	20 g
Öl von Paraffin	3 g
kationisches Polymerpulver (Merquat 280 Dry de Calgon)	10 g
Säemehl	100 g

Zusammensetzung (C')	
Wasserstoffperoxid 20 % auf das Volumen	100 g

[0440] Unmittelbar vor der Färbung von menschlichem Haar wird ein Gemisch von 1 Äquivalentgewicht von Zusammensetzung (A') und 1 Äquivalentgewicht von Zusammensetzung (C') vermischt. Der pH-Wert des Gemisches wird auf 9,8 eingestellt.

[0441] Das färbende Gemisch wird auf menschliches graues Haar aufgetragen. Dieses Gemisch wird auf einem Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar für 30 Minuten einwirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang gespült, shampooiert und getrocknet.

[0442] Beispiel (34a/G5) ist identisch mit Beispiel 34a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Acetat darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (5), worin X⁻ Formiat darstellt, ersetzt ist.

[0443] Beispiel (34a/G9) ist identisch mit Beispiel 34a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Acetat darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (9), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt ist.

[0444] Beispiel (34a/G10) ist identisch mit Beispiel 34a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Acetat darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (10), worin X⁻ Succinat darstellt, ersetzt ist.

Beispiel G/35:

35a)

[0445]

Zusammensetzung (B')	
Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X ⁻ Acetat in Pulverform darstellt	20 g
Öl von Paraffin	3 g
kationisches Polymerpulver (Merquat 280 Dry de Calgon)	10 g
Sägemehl	100 g

Zusammensetzung (C')	
Wasserstoffperoxid, 20 % auf das Volumen	100 g

[0446] Kurz vor der Färbung von menschlichem Haar wird ein Gemisch von 1 Äquivalentgewicht Zusammensetzung (A') und 1 Äquivalentgewicht Zusammensetzung (C') vermischt. Der pH-Wert des Gemisches wird mit Ammoniak, 20 Vol.-%, auf 9,8 eingestellt. Das färbende Gemisch wird auf menschliches graues Haar aufgetragen. Dieses Gemisch wird auf einem Strang von blondem ungeschädigtem menschlichem Haar für 30 Minuten einwirken lassen. Nach Kontakt wird der Strang gespült, shampoooniert und getrocknet.

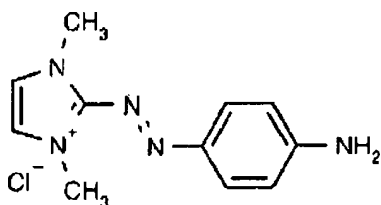
[0447] Beispiel (35a/G13) ist identisch mit Beispiel 35a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Acetat darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (13), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt ist.

[0448] Beispiel (35a/G9) ist identisch mit Beispiel 35a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Acetat darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (9), worin X⁻ Acetat darstellt, ersetzt ist.

[0449] Beispiel (35a/G5) ist identisch mit Beispiel 35a mit der Maßgabe, dass Direkt-Farbstoff der Formel (6), worin X⁻ Acetat darstellt, durch Direkt-Farbstoff der Formel (5), worin X⁻ Formiat darstellt, ersetzt ist.

Beispiel 36:

[0450] 26 g des Farbstoffs der Formel



werden in 60 g Methanol auf 60°C erhitzt. 10 g Kaliumacetat werden dazugegeben und das Rühren wird für 4 Stunden bei 60°C ausgeführt. Das Gemisch wird dann auf Raumtemperatur abkühlen lassen und wird filtriert. Der Filterkuchen wird dann mit 5 g Methanol gewaschen, was einen Rückstand von 6,5 g von fast farblosem Salz ergibt, der fast vollständig aus Kaliumchlorid besteht. Die methanolische Mutterlauge wird durch Verdampfung an einem Rotationsverdampfer zur Trockne aufkonzentriert, was 29 g eines dunkelvioletten Pulvers ergibt, das im Wesentlichen das Acetat des Farbstoffs ist, der verwendet wird, und einen Chloridgehalt von nur 1,6 % (das Ausgangsprodukt enthält 14,1 %) und eine Wasserlöslichkeit von über 25 % aufweist. Die Wasserlöslichkeit des Chlorids von dem verwendeten Farbstoff ist nur 3,7 %.

Beispiel 37:

[0451] 50 g des gleichen Farbstoffs wie in Beispiel 36 werden in 190 g Isopropanol auf 60°C erhitzt und 23,4 g Kaliumacetat werden dann dazugegeben. Die Temperatur wird auf 80°C erhöht und für 7 Stunden gehalten. Die heiße Lösung wird dann durch einen vorerhitzten Saugfilter filtriert und der Rückstand wird mit einer kleinen Menge Isopropanol gewaschen. Etwa 14 g von fast farblosem Salz (Kaliumchlorid) werden erhalten. Nach Kühlen auf Raumtemperatur kristallisiert das Acetat des Farbstoffs aus der Mutterlauge in Form von attraktiven Kristallen. Filtration, Waschen mit einer kleinen Menge Isopropanol und Trocknen ergibt 38,5 g in sehr reiner Form und mit einem Chloridgehalt von nur 0,6 %. Die Mutterlauge wird durch Verdampfung im Vakuum bei einem Maximum von 50°C zur Trockne aufkonzentriert, was 21 g eines Gemisches von etwa 85 % Acetat des Farbstoffs und 15 % Kaliumacetat ergibt. Es ist möglich, aus den zwei Fraktionen eine klare stabile 30 %ige wässrige Lösung herzustellen.

Beispiel 38:

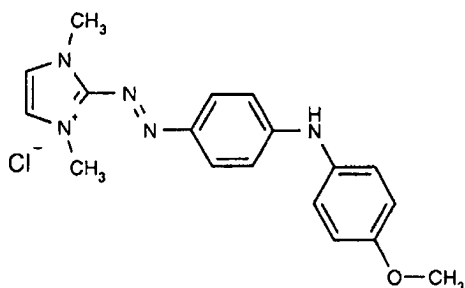
[0452] 10,3 g des gleichen Ausgangsmaterials wie in Beispiel 36 und 3,0 g Kaliumcarbonat werden in 50 g Isopropanol suspendiert und auf 60°C erhitzt. 4 g wasserfreie Milchsäure werden dann dazugegeben und das Rühren wird für 4 Stunden bei 60°C ausgeführt. Das Gemisch wird dann mit weiteren 64 g Isopropanol verdünnt und die Temperatur wird auf 80°C erhöht, um den gesamten Farbstoff zu lösen. Klärende Filtration wird durch einen Saugfilter, vorerhitzt auf 80°C, ausgeführt und der Rest wird dann mit 18 g Isopropanol gewaschen, was einen Kaliumchloridrückstand von 2,47 g ergibt, welcher etwa 94 % der erwarteten Menge entspricht. Das Filtrat wird unter Rühren abkühlen lassen, wonach das Lactat des Farbstoffs in kristalliner Form ausfällt. Filtration, Waschen und Trocknen ergibt 8,84 g von dunkelfarbenem Pulver, dessen Löslichkeit in Wasser über 20 % ist, wohingegen die Löslichkeit des Ausgangsprodukts nur 3,7 % ist.

Beispiel 39:

[0453] Das Verfahren ist exakt wie in Beispiel 38 zuerst, jedoch werden 3,3 g Propionsäure anstatt der Milchsäure zugegeben und die Temperatur wird sofort auf 80°C erhöht. Nach 2 Stunden wird klärende Filtration durch ein vorerhitztes Saugfilter ausgeführt und der Rückstand wird mit 65 g Isopropanol gewaschen. Der stark farblose geklärte Rückstand ist 2,85 g und besteht aus 44,7 % Chlorid. Das Filtrat wird in einem Rotationsverdampfer zu etwa 1/3 so mild wie möglich aufkonzentriert und dann unter Rühren abkühlen lassen. Der erhaltene Farbstoff wird unter Saugen abfiltriert, mit 63 g Isopropanol gewaschen und getrocknet, was 8,2 g Kristallpulver mit einem Chloridgehalt von nur 1,4 % ergibt (etwa 1/10 des ursprünglichen Chloridgehalts). Die Löslichkeit des Propionats von dem Farbstoff in Wasser ist gleichfalls über 30 %.

Beispiel 40:

[0454] 10,7 g des Farbstoffs der Formel



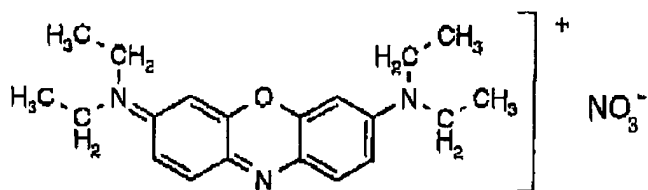
werden in 70 g Isopropanol zusammen mit 2,6 g Kaliumformiat suspendiert und auf 80°C erhitzt. Von etwa 62°C werden die Ausgangsmaterialien größtenteils gelöst und Salzkristalle werden sofort an der Wand des Kolbens beobachtet. Nach 4 Stunden wird klärende Filtration durch einen vorerhitzten Saugfilter ausgeführt und der Rückstand wird dann mit 47 g Isopropanol gewaschen. Der trockene Rückstand wiegt 2,04 g und besteht fast vollständig aus Kaliumchlorid. Nach Kühlen kristallisiert das Formiat des Farbstoffs aus dem Filtrat in Form von violetten Kristallen, Ausbeute 7,4 g. Die Mutterlauge wird durch Verdampfung im Vakuum zur Trockne aufkonzentriert und ergibt weitere 3,75 g des Formiats des Farbstoffs von fast gleicher Reinheit. Die Chloridgehalte von jenen 2 Fraktionen sind nur 0,5 % bzw. 0,23 %, was gleichfalls einen Anionenaustausch von über 95 % anzeigt. Folglich ist deren Wasserlöslichkeit über 30 %, wohingegen jene des verwendeten Chlorids nur 0,35 % ist.

Beispiel 41:

[0455] 10,3 g des Farbstoffchlorids von Beispiel 36 werden in 50 g Isopropanol mit 3,0 g Kaliumcarbonat und 11,5 g Stearinsäure suspendiert und auf 60°C erhitzt. Nach 4 Stunden wird die Temperatur auf 80°C erhöht, weitere 200 g Isopropanol werden zugegeben und klärende Filtration wird durch ein erhitztes Saugfilter bei 80°C ausgeführt. 3,1 g fast farbloses Salz verbleiben auf dem Filter. Nach Kühlen auf Raumtemperatur fällt das Stearat des Farbstoffs aus der Mutterlauge in Form eines kristallinen Niederschlags aus. Der Letztere wird abfiltriert, mit 30 g Isopropanol gewaschen und getrocknet, was 10,7 g eines braun-violetten Farbstoffpulvers ergibt. Durch Aufkonzentrierung der Mutterlauge ist es leicht möglich, weitere 5 g Produkt von gleich guter Qualität zu erhalten.

Beispiel 42:

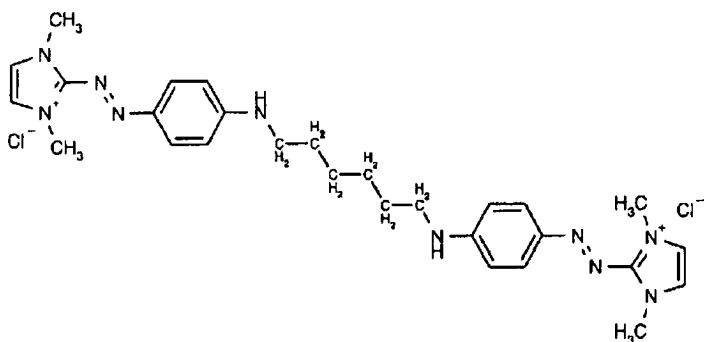
[0456] 4,0 g des Oxazin-Farbstoffs der Formel



werden zusammen mit 0,72 g Kaliumcarbonat in 13 g Isopropanol vorgelegt. 1,2 g Trifluoressigsäure werden zu der stark fluiden Suspension gegeben, wonach das Gemisch viskos wird. Jedoch wird es nach erneutem Erhitzen schnell stark fluid. Das Rühren wird für 4 Stunden bei einer Temperatur von 60°C ausgeführt, die Temperatur wird dann auf 80°C erhöht und das ausgefallene Salz wird, während es noch heiß ist, abfiltriert. Der Rückstand wird mit einer kleinen Menge Isopropanol gespült. Nach Kühlen unter Rühren fällt das Trifluoressigsäure Salz des Farbstoffs aus der Mutterlauge in der Form eines kristallinen Niederschlags aus. Der Letztere wird abfiltriert, mit einer kleinen Menge Isopropanol gewaschen und getrocknet, was 1,9 g eines Farbstoffpulvers ergibt, dessen Löslichkeit in Wasser über 1,5 % ist, während die Löslichkeit des Ausgangsprodukts weniger als 0,4 % ist. Weder das isolierte Produkt noch die Mutterlauge, die noch eine große Menge Produkt enthält, zeigen jegliche Zersetzung. Aus dem Nitrat, das noch vorliegt (etwa 3 %), ist es möglich, zu schlussfolgern, dass der Austausch zu dem Ausmaß von etwa 82 % stattgefunden hat. Weitere 2,2 g des Farbstoffs von gleicher Qualität können aus der Mutterlauge durch milde Aufkonzentrierung erhalten werden.

Beispiel 43:

[0457] 4 g des Farbstoffs der Formel



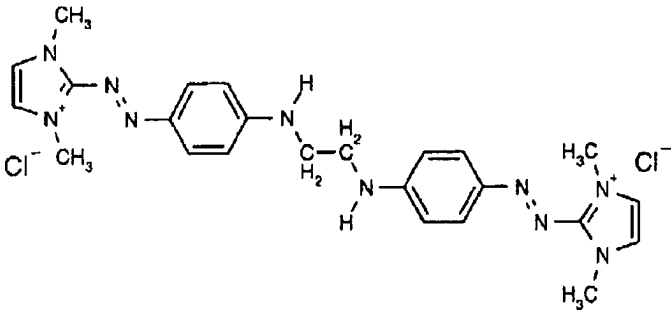
und 1,5 g Kaliumacetat werden in 20 g Isopropanol suspendiert und 5 Stunden bei 60°C gerührt. Klärende Filtration wird dann, während noch heiß, ausgeführt. Der Salzlückstand ist 1,12 g. Das Acetat des Farbstoffs kristallisiert aus der Mutterlauge. Filtration und Waschen mit Isopropanol ergibt 3,43 g (trockenes) dunkles Kristall-Pulver, dessen Löslichkeit in Wasser sich 100-fach von < 0,03 % auf 3 % erhöht hat.

Beispiel 44:

[0458] Wenn in Beispiel 43 das Kaliumacetat durch 1,3 g Kaliumformiat ersetzt ist und das Erhitzen für 4 Stunden bei 80°C ausgeführt wird, erhält man mit einem ansonsten identischen Verfahren und Aufarbeitung 3,54 g des Formiats von dem Farbstoff, dessen Löslichkeit in Wasser etwa 1,2 % ist. Der Salzlückstand von der klärenden Filtration ist 1,0 g.

Beispiel 45:

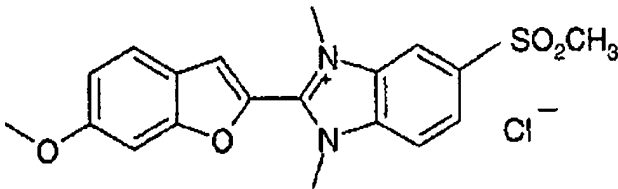
[0459] 1,29 g Kaliumacetat werden zu 3 g der Verbindung der Formel



in 15 g Methanol gegeben und das Rühren wird für 4 Stunden bei einer Temperatur von 55°C ausgeführt. Eine stark fluide Suspension wird erhalten. Nach Kühlen fällt kein Farbstoff aus und die klärende Filtration kann deshalb bei Raumtemperatur ausgeführt werden, gekläarter Rückstand 1,1 g. Die Mutterlauge wird durch Verdampfung unter milden Bedingungen bei 50°C und 70 mbar zur Trockne aufkonzentriert, was 3,1 g des Acetats des Farbstoffs ergibt, der im Gegensatz zu dem Ausgangsprodukt in Wasser ausgezeichnet löslich ist.

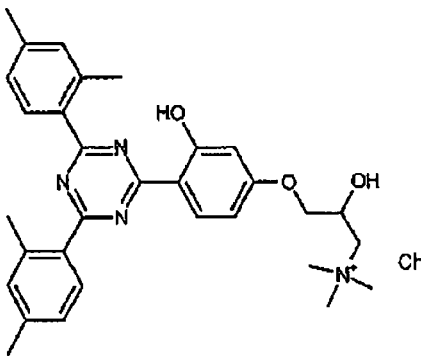
Beispiel 46:

[0460] Mithilfe des in Beispiel 36 beschriebenen Verfahrens ist es auch möglich, das Chlorid des optischen Aufhellers der nachstehenden Formel in das Acetat umzuwandeln:



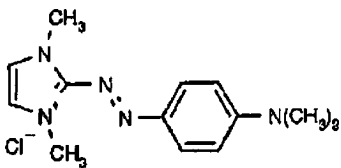
Beispiel 47:

[0461] Mithilfe des in Beispiel 36 beschriebenen Verfahrens ist es auch möglich, das Chlorid des UV-Absorptionsmittels der nachstehenden Formel in das Acetat umzuwandeln:



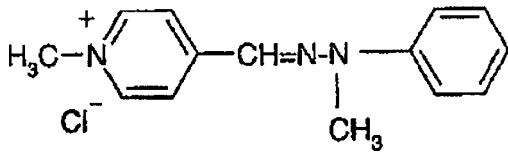
Beispiel 48:

[0462] Mithilfe des in Beispiel 36 beschriebenen Verfahrens ist es auch möglich, das Chlorid des kationischen Farbstoffs der nachstehenden Formel in das Acetat umzuwandeln:



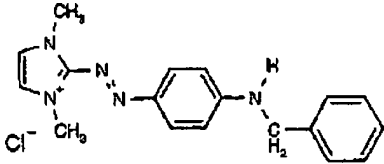
Beispiel 49:

[0463] Mithilfe des in Beispiel 36 beschriebenen Verfahrens ist es auch möglich, das Chlorid des kationischen Farbstoffs der nachstehenden Formel in das Acetat umzuwandeln:



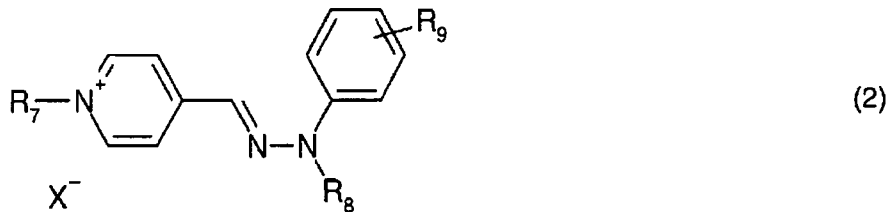
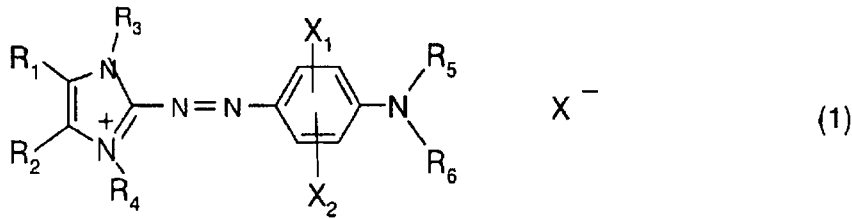
Beispiel 50:

[0464] Mithilfe des in Beispiel 36 beschriebenen Verfahrens ist es auch möglich, das Chlorid des kationischen Farbstoffs der nachstehenden Formel in das Acetat umzuwandeln:

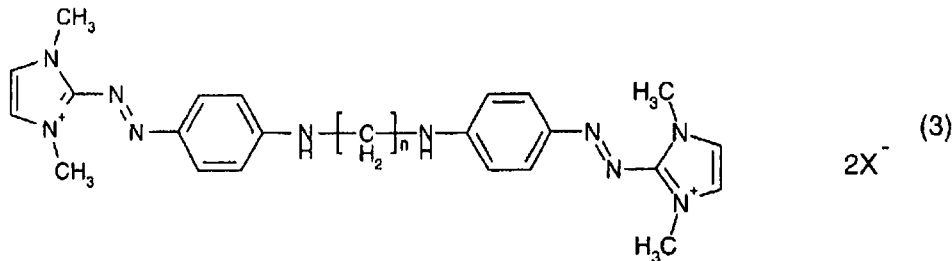


Patentansprüche

1. Verfahren zum Umwandeln schlecht löslicher Salze von kationischen Farbstoffen und anorganischen Säuren in leichter lösliche Salze von organischen Säuren, wobei das Verfahren umfasst:
 - a) Herstellen eines in Wasser schlecht löslichen Salzes von den kationischen Farbstoffen mit dem Anion von einer anorganischen Säure,
 - b) Zusetzen dazu in einem einwertigen aliphatischen Alkohol eines Alkalimetallsalzes von einer organischen Säure,
 - c) Abfiltrieren des erhaltenen schlecht löslichen Alkalimetallsalzes von der anorganischen Säure und
 - d) gegebenenfalls Umwandeln der erhaltenen Lösung in eine feste Form.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein Monoazo-, Diazo- oder Hydrazon-Farbstoff verwendet wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei ein Farbstoff der Formel



oder



eingesetzt wird, worin R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen oder Nitro darstellen,

R_3 und R_4 jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkyl, substituiert mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, CN oder mit Phenyl, darstellen,

X_1 und X_2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen darstellen,

R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt,

R_6 Wasserstoff, Phenyl, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl darstellt, wobei jeder davon unsubstituiert oder mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, CN substituiert sein kann, oder R_6 C_1 - C_4 -Alkyl, substituiert mit Phenyl oder mit C_5 - C_8 -Cycloalkyl, darstellt,

oder worin

R_5 und R_6 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen Piperazinring bilden, der mit C_1 - C_8 -Alkyl oder mit Phenyl an dem nicht an den Phenylring gebundenen Stickstoffatom substituiert ist oder der an dem Stickstoffatom mithilfe von zwei solchen Gruppen quaternisiert ist, wobei die C_1 - C_8 -Alkyl- und Phenylreste, die als Substituenten an dem Stickstoffatom des Piperazinrings erwähnt wurden, unsubstituiert oder mit OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, CN oder mit Phenyl substituiert sind, und

worin

R_7 und R_8 jeweils unabhängig voneinander einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest darstellen, und

R_9 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, Cyanid oder Halogenid darstellt, und

n eine ganze Zahl in dem Bereich von 2 bis 12 ist, und

worin X^- ein Anion darstellt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei ein Farbstoff der Formel

